

## 1. Resum

Durant els últims anys, els supercondensadors s'han introduït amb força al món de l'emmagatzematge d'energia elèctrica gràcies a les característiques que presenten. Aquest treball es centra en un grup molt concret de supercondensadors, els fabricats a partir de materials de carboni.

En una primera etapa, s'introdueixen els materials i s'estableix un procediment que ens permet preparar les tintes en medi aquós amb els materials seleccionats, que es centra en canviar el caràcter hidrofòbic d'aquests.

En segon lloc es busca una proporció d'additius que permeti obtenir bons resultats a la caracterització electroquímica de les cel·les preparades. Com a criteris de selecció es va valorar principalment la conductivitat de la tinta, la impressibilitat i la capacitat de les cel·les preparades amb la mateixa.

Posteriorment es presenten dos procediments que introdueixen millores electroquímiques. Per una banda, la purificació dels nanotubs de carboni, que malgrat no aportar avantatges respecte la finestra de potencial ens permet assolir millors paràmetres (d'energia, capacitat i potència). I per l'altre, la influència de la mida de partícula de l'aglutinant, que es presenten les diferències observades encara que no s'hagi pogut arribar a una conclusió definitiva.

El treball es tanca amb un estudi de l'impacte ambiental i un petit estudi econòmic.



## 2. Índex

1. Resum .....	1
2. Índex.....	3
3. Glossari.....	5
4. Prefaci .....	6
4.1. Motivació.....	6
4.2. Requeriments previs .....	6
5. Introducció .....	8
5.1. Què és un supercondensador?.....	8
5.2. Objectius.....	9
5.3. Abast.....	9
6. Fonament teòric.....	11
6.1. Materials.....	11
6.2. EDLC.....	15
6.3. Càlculs dels paràmetres electroquímics .....	16
7. Procediment experimental.....	18
7.1. Funcionalització del carbó actiu, els SWCNTs, i el rGO .....	18
7.2. Purificació SWCNT.....	19
7.3. Preparació tintes.....	19
7.4. Preparació dels elèctrodes.....	20
7.5. Preparació cel·les.....	20
7.6. Preparació de l'electròlit.....	21
7.7. Termogravimetries.....	21
7.8. Tractament de plasma.....	21
7.9. Proves.....	22
7.10. Caracterització electroquímica.....	25
8. Resultats.....	26
8.1. Efecte de la funcionalització del carbó actiu, el SWCNT i el r-GO.....	26
8.2. Optimització de les proporcions d'additius .....	29
8.3. Efecte de la purificació dels SWCNT.....	33
8.4. Influència de la mida de partícula de l'aglutinant .....	36
9. Impacte ambiental .....	39
9.1. Contribució del projecte amb el medi ambient.....	39

9.2.	Generació de residus.....	39
10.	Mesures de seguretat, prevenció i salut al laboratori.....	40
11.	Estudi econòmic.....	41
11.1.	Diagrama de Gantt amb les tasques realitzades .....	41
11.2.	Pressupost del projecte .....	41
12.	Conclusions.....	44
13.	Agraïments.....	46
14.	Bibliografia.....	47
15.	Annex.....	49
15.1.	Aparells.....	49
15.1.1.	Quatre puntes.....	49
15.1.2.	Potenciostat/EC-Lab .....	50
15.1.3.	TGA .....	52
15.1.4.	Glove box.....	53
15.1.5.	Perfilòmetre.....	53
15.1.6.	Ball milling .....	54

### 3. Glossari

- Aigua miliQ: aigua purificada i desionitzada amb concentracions de sals del ordre de nanograms per litre (ppb).
- BET: anàlisis que ens permet mesurar la superfície activa i la porositat d'un material (*Brunauer–Emmett–Teller*).
- CA: carbó actiu
- CV: voltametria cíclica (*cyclic voltammetry*).
- EMTFSI: bis(trifluorometilsulfonil)imida 1-etil-3-metilimidazol (*1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*).
- EIS: impedància d'espectroscòpia electroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*).
- FA: àcid fòrmic (*formic acid*).
- GCPL: Ciclatge galvanostàtic amb límit de potencial (*galvanostatic cycling with potential limitation*).
- IG3: electròlit format per una xarxa polimèrica de TEOS que segresta al seu interior l'EMTFSI (líquid iònic).
- Pouch cell: terminologia que s'utilitza per referir-se un tipus de full d'alumini tricapa. Aquestes capes estan conformades de: poliamida, alumini i polipropilè.
- rGO: òxid de grafè reduït (*reduced graphene oxide*).
- SEM: microscopi electrònic de rastreig (*scanning electron microscope*).
- SWCNT: nanotubs de carbó de paret senzilla (*single-walled carbon nanotubes*).
- TEOS: tetraetilortosilicat (*tetraethylortosilicate*).
- TGA: anàlisis termogravimètric (*thermogravimetric analysis*).

## 4. Prefaci

### 4.1. Motivació

Aprofitant la meua estada en pràctiques a la LEITAT (centre tecnològic situat a Terrassa), vaig proposar el desenvolupament d'un possible TFG en relació amb els projectes amb els que m'havien assignat.

Una de les coses que em va cridar més la atenció va ser la possibilitat de poder fer el TFG al voltant d'un projecte europeu en curs. Treballar en aquest, sumant la proposta laboral que se'm va oferir per part de la empresa, em va permetre desenvolupar-me ràpidament en aquest sector. Això em va influenciar, ja que m'assegurava tenir una bona base sobre on poder desenvolupar un projecte.

Centrant-me en la temàtica del treball, val a dir que després d'haver acabat totes les assignatures del grau, aquest era un dels sectors pel qual mostrava més interès. El món de l'electrònica en general, i més concretament els condensadors electroquímics, em cridava l'atenció i vaig creure que era una bona branca per desenvolupar i aprofundir els coneixements que havia après al llarg del grau en enginyeria química.

### 4.2. Requeriments previs

Tal i com s'ha comentat a l'apartat anterior, aquest treball es troba comprés dins d'un projecte europeu actualment en curs. Aquest fet fa que, una part del contingut del projecte no es pugui desenvolupar en profunditat, ja que hi ha temes de confidencialitat i de possible establiment de patents en alguns dels processos.

Aquests punts es comentaran de forma menys exhaustiva, en cas de que sigui necessari, per tal de poder comprendre el seguiment del projecte.

Posteriorment s'aprofundirà més en definir el projecte però per tal d'entendre la seva realització, és important establir d'on es ve, i que s'ha fet per arribar al punt que ens trobem (punt de partida del treball).

Aquest projecte té com a finalitat la fabricació d'un supercondensador a partir de materials basats en el carboni amb la idea de poder arribar a un producte o dispositiu final que tingui unes característiques que millorin l'estat de l'art actual (és a dir, tenint en compte altres supercondensadors que s'hagin fet i les característiques d'aquests).

A continuació s'exposa el treball previ realitzat, que marcarà el punt de partida d'aquest treball:

- 1- El component principal dels elèctrodes: carbó actiu.
- 2- Forma de preparar els elèctrodes: es prepararà una tinta en base aquosa per tal de imprimir els elèctrodes.
- 3- El substrat sobre el qual s'imprimirà el dispositiu final i sobre el qual es faran les mesures de conductivitat: pouch cell.
- 4- L'electròlit: IG3 (ionogel).
- 5- Els additius per millorar les propietats del supercondensador: SWCNT i rGO.

El treball parteix des d'aquest punt, i s'enfoca a assolir els objectius exposats a l'apartat 5.2.

## 5. Introducció

### 5.1. Què és un supercondensador?

Els supercondensadors són uns dispositius elèctrics amb possibilitats energètiques centenars de vegades més elevades que els condensadors convencionals. No obstant, el seu temps de descàrrega és més reduït que el d'aquests condensadors, però és capaç de assolir valors de potència significativament majors en comparació amb les bateries. La figura 1 gràficament les diferències elèctriques que defineix a cada un d'aquests dispositius.

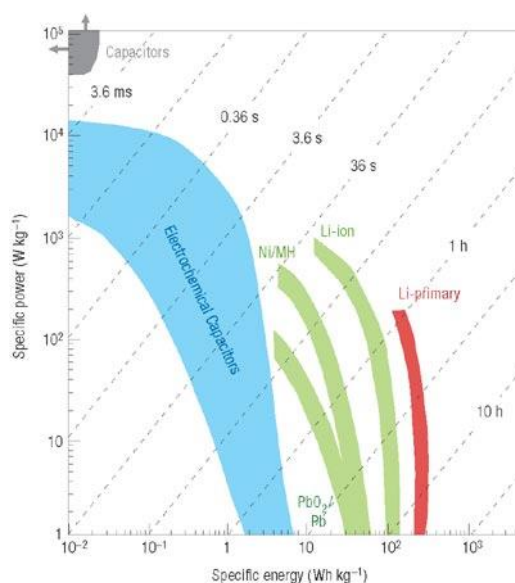


Figura 1. Ragone dels diferents dispositius d'emmagatzematge elèctric<sup>[1]</sup>

Per tant, els supercondensadors s'encarreguen d'ocupar la bretxa que deixen oberta les bateries i els condensadors, ja que per les seves característiques aquests disten molt. La taula 1 recull les diferents característiques que presenta cada dispositiu dins dels rangs en els que es troben:

Taula 1. Supercondensadors vs Bateries i Condensadors<sup>[2]</sup>

Dispositiu	Bateria	Supercondensador	Condensador
<b>Temps de càrrega</b>	1-5 hores	0,3-30 s	$10^{-3}$ - $10^{-6}$ s
<b>Temps de descàrrega</b>	0,3-3 hores	0,3-30 s	$10^{-3}$ - $10^{-6}$ s
<b>Energia (Wh/kg)</b>	10-100	1-10	< 0,1
<b>Cicles de vida</b>	1000	> 500000	> 500000
<b>Potència específica (W/kg)</b>	< 1000	< 10000	< 100000
<b>Eficiència (C/D)</b>	0,7-0,85	0,85-0,98	> 0,95



La figura 2 mostra un gràfic on es pot veure l'estat de l'art actual dels diferents tipus de supercondensadors. El cas d'estudi s'enfoca als punts mostrats en taronja, que corresponen als EDLC basats en carbó actiu.

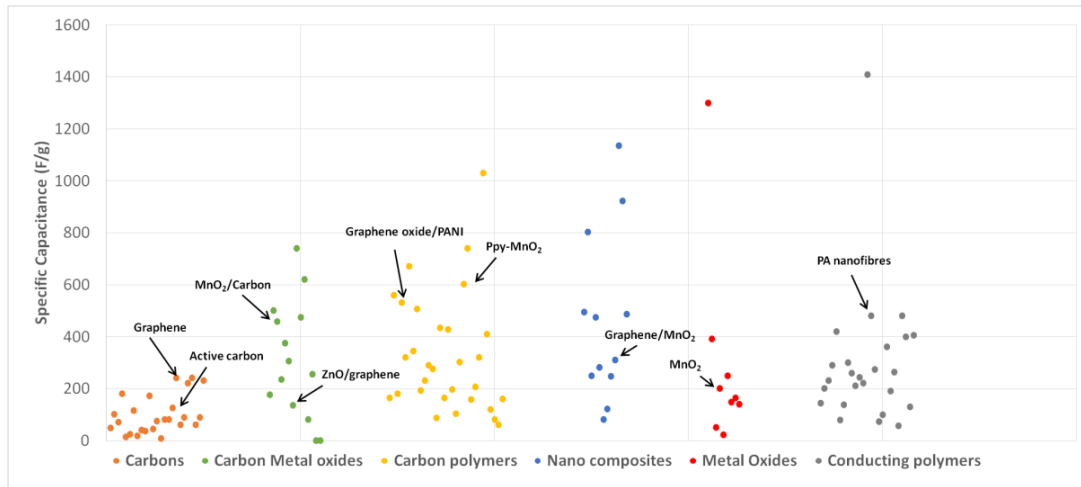


Figura 2. Valors de capacitats assolits dels diferents tipus de supercondensadors

## 5.2. Objectius

Els objectius del treball es poden resumir en:

- Establir un procediment que ens permeti preparar tintes en base aquosa a partir de materials de carboni de naturalesa hidrofòbica.
- Intentar participar en la millora dels processos (indoure'n de nous o modificar els existents) de preparació de la tinta establerts en cas de que es pugui, per tal de millorar les característiques del supercondensador.
- Optimitzar la proporció d'additius per tal de obtenir unes propietats electroquímiques òptimes.
- Si es conclouen bons resultats a les proves, preparar un dispositiu i caracteritzar-lo.

## 5.3. Abast

Gràcies a les característiques que presenten els supercondensadors, la acceptació que poden tenir en el món de l'emmagatzematge d'energia els situa en sectors molt diversos com: en l'automoció, per implementar-los en els cotxes elèctrics i híbrids<sup>[3]</sup>; el mèdic<sup>[4]</sup>, per alimentar per exemple: marcapassos, neuroestimuladors, o desfibril·ladors<sup>[5]</sup>; el sector dels transports públics<sup>[6]</sup>; sistemes electrònics d'elevadors de càrrega<sup>[7]</sup>; etc.

Tot i així, si s'arriba al dispositiu final en aquest treball, caldrà comparar-lo amb l'estat de l'art per veure quin abast pot tenir, és a dir, l'abast del projecte dependrà de els valors que s'assoleixin a la caracterització del dispositiu que es presenti.

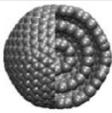
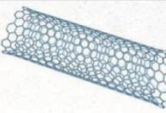
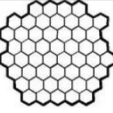
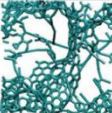
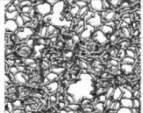

## 6. Fonament teòric

L'objectiu d'aquesta secció es resumeix en mostrar el tipus de EDLC que es tractarà en aquest treball i aprofundir teòricament tant a nivell de funcionament com a nivell de càlculs.

### 6.1. Materials

Tal i com s'ha comentat a l'apartat 2.2, per a la realització i optimització del supercondensador, es va acordar que s'utilitzarien materials basats en el carboni. La taula 2 recull les diferents opcions que es plantejaven.

**Taula 2. Diferents estructures basades en el carboni i les seves propietats**

Material	Carbon onions	Carbon nanotubes	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon	Templated carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate	Low
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High	Low
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate	High
Structure						

Basant-se amb el component principal que és el carbó actiu, es va plantejar utilitzar additius tenint en compte la capacitat i la conductivitat que podien aportar i el cost dels mateixos.

Amb aquests criteris es va seleccionar el rGO (compost amb una estructura semblant al grafè) per tal de intentar millorar la capacitat del dispositiu i els SWCNT (nanotubs de carbó) per tal de intentar millorar-ne la conductivitat. A continuació es recull una breu explicació dels materials seleccionats incloent l'electròlit.

#### 6.1.1. Carbó actiu

Partint de carbó vegetal obtingut a partir la piròlisis de restes de closques de coco i mitjançant un procés d'activació, s'aconsegueix esquarterar la superfície de la pols d'aquest material donant pas a l'aparició de mesoporus (porus de 2 a 50nm de diàmetre) i microporus (porus de diàmetre menor a 2nm). Aquest fet provoca que els valors assolibles de superfície activa dels diferents carbons actius sigui molt alta. En el particular cas d'estudi, aquest paràmetre esta comprés entre 1500 i 1800 m<sup>2</sup>/g (segons dades del proveïdor).

Un altre aspecte important que cal estudiar és la seva conductivitat. El carboni és un material que té una conductivitat elèctrica d'aproximadament 1,25-2·10<sup>3</sup> S/m<sup>[8]</sup>. Al activar-lo però, aquest valor es veu reduït fins a assolir valors que ronden els 40 S/m<sup>[9]</sup>.

La taula 3 recull els valors obtinguts utilitzant el BET per a una mostra experimental del carbó actiu (CA):

Taula 3. Dades experimentals del carbó actiu (BET)

Material	Superfície activa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Porositat (nm)
CA	1553,495	1,849

### 6.1.2. SWCNT (Single-Walled Carbon Nano Tubes)

Els nanotubs de carbó (figura 3) són estructures cilíndriques formades mitjançant enllaços entre carbonis amb unes propietats electròniques, magnètiques i mecàniques destacables.

Es pot diferenciar entre dos tipus de nanotubs, els de paret senzilla i els de paret composta, que es diferencien en el número de capes que conformen aquesta paret. En aquest treball es seleccionen els de paret senzilla perquè presenten valors de conductivitat més elevats, ja que com s'ha comentat anteriorment, es seleccionen precisament per intentar millorar la conductivitat dels elèctrodes del supercondensador<sup>[10]</sup>.



Figura 3. SWCNT

La taula 4 recull els valors obtinguts utilitzant el BET per a una mostra experimental de SWCNT.

Taula 4. Dades experimentals dels SWCNTs (BET)

Material	Superfície activa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Porositat (nm)
SWCNT	468,286	1,583

### 6.1.3. R-GO (Reduced Graphene Oxide)

Partint del grafit com a matèria primera, aquest s'oxida per tal de trencar els ponts d'hidrogen que mantenen unides les diferents capes, formant així grups hidroxil, carboxil i èters. Aquest fet fa que les forces entre diferents capes es debiliti i per tant, sigui més fàcil que per agitació i ultrasons es puguin separar obtenint així l'òxid de grafè. Finalment, mitjançant una reducció,

es trenquen les làmines en trossos més petits per on es situaven aquests grups formats durant l'oxidació, obtenint així el rGO (esquema de la figura 4)<sup>[11]</sup>.



Figura 4. Mecanisme de formació del rGO

Com a propietats destacables, obtenint les dades a partir de rGO comercials, aquests poden tenir valors de conductivitat superiors als 600 S/m. L'àrea superficial es troba compresa entre els 400 i els 500 m<sup>2</sup>/g, encara que s'ha de prestar especial atenció al fet de que la seva estructura es troba formant monocapes, cosa que fa que la superfície aprofitable sigui pràcticament tota. La mida de partícula esta compresa entre 260 i 295 nm<sup>[12]</sup>.

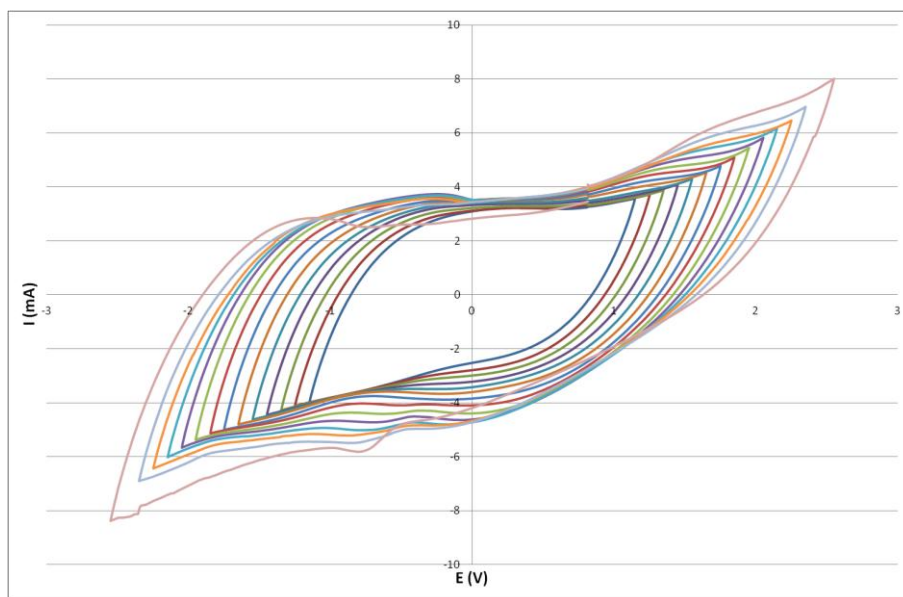
La taula 5 recull els valors obtinguts utilitzant el BET per a una mostra experimental de r-GO:

Taula 5. Dades experimentals del rGO (BET)

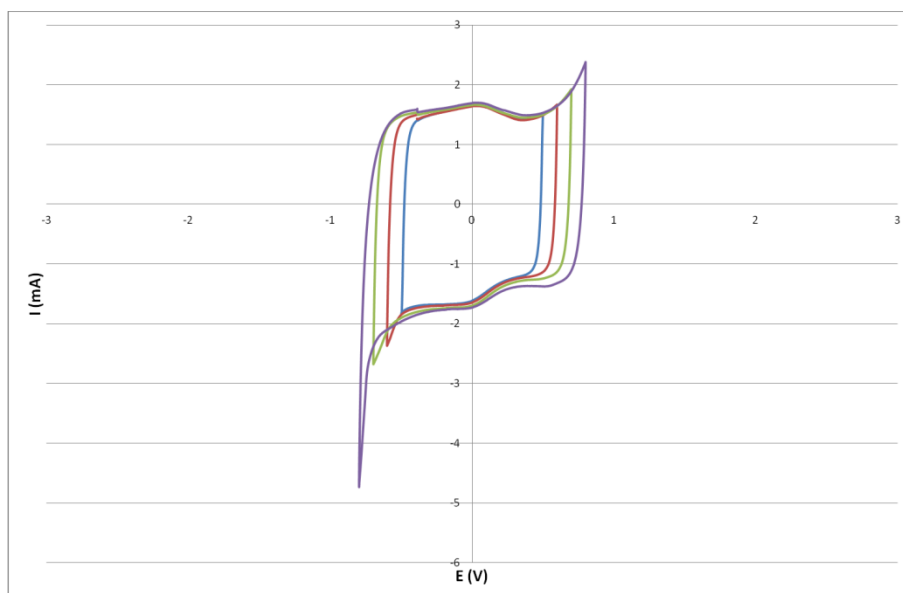
Material	Superfície activa (m <sup>2</sup> /g)	Porositat (nm)
r-GO	83,201	1,487

#### 6.1.4. Electròlit

Una de les característiques més importants que ha de proporcionar l'electròlit és el de no patir reaccions redox dins de la finestra de potencial de treball. Els líquids iònics, a diferència de les dissolucions electrolítiques tradicionals, tenen finestres de potencial amples. Això permet emmagatzemar més energia, ja que es pot tenir de forma estable (sense la presència d'aquestes reaccions) una diferència de potencial entre elèctrodes més alta. En el cas d'estudi per exemple, el líquid iònic amb el que es treballarà té una finestra de potencial de 4,7V (figura 5), respecte per exemple a 1V, que correspon a la finestra de potencial de l'aigua (figura 6).



**Figura 5. Finestra de potencial del IG3**



**Figura 6. Finestra de potencial de l'aigua**

Els ionogels són un cas particular d'electròlits formats per una matriu polimèrica que segresta al seu interior un líquid iònic. Així, escollint el líquid iònic que interressi, es pot crear una estructura gelatinosa de propietats electroquímiques molt semblants però amb importants avantatges respecte als líquids iònics (facilitat de manipulació, evitar problemes d'evaporació de la dissolució electrolítica o excés de la mateixa, entre d'altres).

El líquid iònic amb el que es treballa en aquest projecte és el EMITFSI (figures 7-9), i el polímer utilitzat per crear aquesta xarxa polimèrica és el TEOS<sup>[13][14]</sup>.

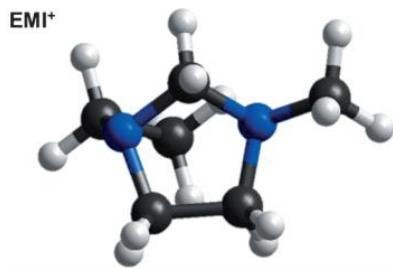


Figura 7. Geometria del catió EMI<sup>+</sup>

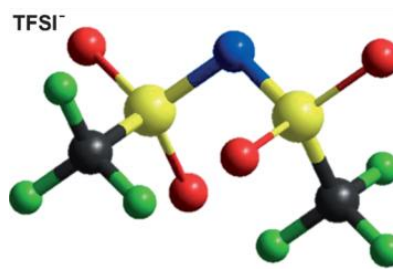


Figura 8. Geometria del anió TFSI<sup>-</sup>

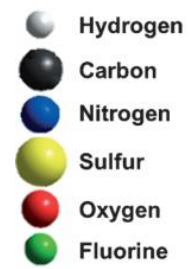


Figura 9. Llegenda d'àtoms

## 6.2. EDLC

Introduïts els materials sobre els quals basarem els elèctrodes del nostre dispositiu, seguidament s'introdueix teòricament el funcionament d'aquest.

Els EDLC són condensadors electroquímics que emmagatzemen la càrrega de forma electrostàtica utilitzant reaccions reversibles d'adsorció i desadsorció dels ions d'electròlit a la interfase creada a la superfície dels elèctrodes.

La figura 10 mostra l'esquema intern d'un EDLC carregat i descarregat.

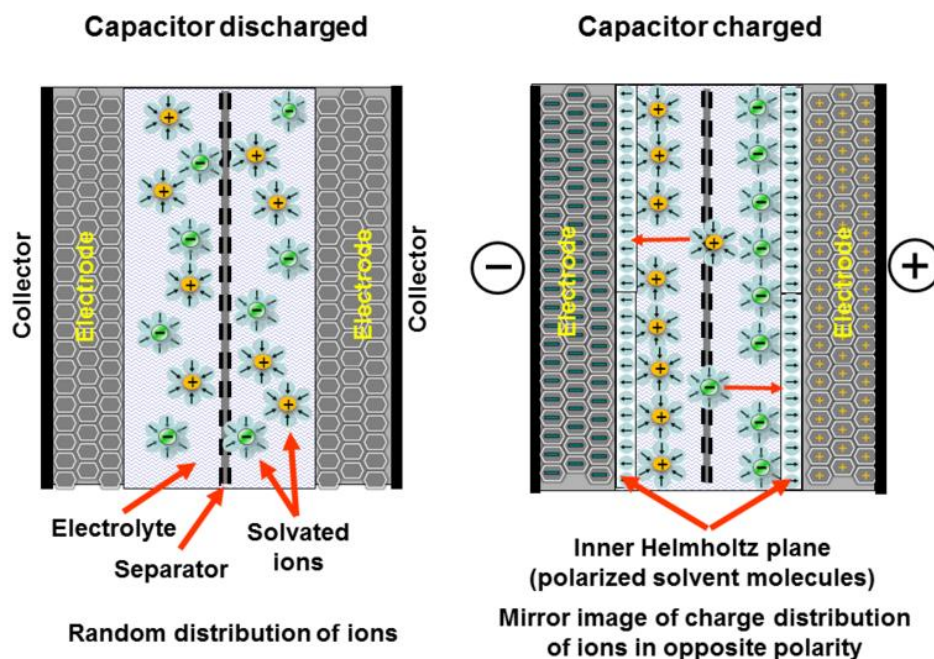


Figura 10. Esquema intern d'un EDLC<sup>[15]</sup>

Partint d'un estat inicial on el condensador es troba descarregat i aplicant una diferència de potencial entre les plaques, es provoca que els ions de la dissolució electrolítica s'ordenin i



migrin cap a les plaques de signe oposat per atracció electrostàtica. D'aquesta manera els elèctrodes romanen permanentment carregats fins que es tanca el circuit extern. Un cop tancat, comença a descarregar-se el supercondensador degut a la circulació de un corrent extern, el que provoca que els ions retornin cap a la dissolució desadsorbint-se.

El carbó actiu, tal i com s'ha comentat és un material molt porós. Aquesta porositat aporta una superfície específica molt alta, fet que permet generar una interfase extensa on es poden adsorbir una gran quantitat d'ions d'electròlit. Això comporta que la energia i la capacitat dels EDLC basats en aquest material siguin altes. Altrament, grans superfícies específiques de medis poc resistius permeten obtenir valors alts de densitat de càrrega, el que es tradueix a valors de potència elevats. Tot seguit es fa la comparació d'aquest tipus de EDLC amb un condensador convencional:

Tal i com descriu la fórmula (1) per al càlcul de la capacitat d'un condensador:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

L'àrea tal i com s'ha explicat, augmenta degut a la alta superfície específica del carbó actiu. La distància entre plaques, que en un condensador equival a la distància entre la placa positiva i la negativa, es redueix (de fet, de una escala de mm a una de nm), ja que en aquest cas fa referència a la distància entre una placa i la capa formada pels ions adsorbits a aquesta.

La energia (2) i la potència (3) estan descrites per les següents fórmules:

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \quad (2) \qquad P = \frac{E}{t} \quad (3)$$

A partir de la fórmula 2 es dedueix un augment de la energia a partir del raonament anterior. No obstant, en la potència no es poden assolir valors tant alts, ja que els temps de descàrrega de un condensador són molt reduïts en comparació amb els de un supercondensador (veure taula 1)<sup>[16]</sup>.

### 6.3. Càlculs dels paràmetres electroquímics

Com a resultat de les proves electroquímiques recollides a l'apartat 7.9 es calculen la capacitat, energia i potència específiques. La figura 11 mostra un esquema del circuit elèctric equivalent d'un supercondensador.

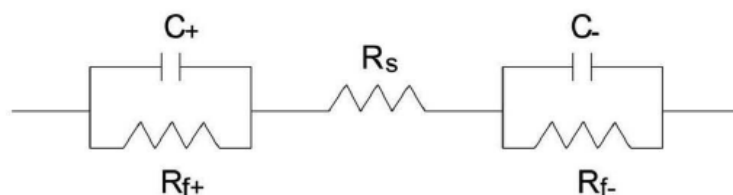


Figura 11. Circuit equivalent del EDLC carregat



Per al càlcul de la capacitat s'utilitza la fórmula 4:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (4)$$

on C és la capacitat total del dispositiu i  $\Delta V$  correspon a la finestra de treball.

Aquesta capacitat es pot calcular a partir de dues altres fórmules (5 i 6), fruit de desglossar la fórmula anterior:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{I \cdot t_{descàrrega}}{\Delta V} \quad (5)$$

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = I \cdot \frac{dt}{dV} \quad (6)$$

on  $t_{descàrrega}$  és el temps de descàrrega i  $dt/dV$  correspon a la pendent del tram lineal de la zona de descàrrega (veure figura 18).

La fórmula (7) s'utilitza per al càlcul de la energia del dispositiu:

$$E = \int_0^Q V dq = \frac{1}{C} \int_0^Q q dq = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} \cdot C \cdot \Delta V^2 \quad (7)$$

Finalment, la fórmula (8) fa referència al càlcul de la potència:

$$P = \frac{E}{t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot \Delta V^2}{t} \quad (8)$$

No obstant, per a aquest tipus de dispositiu, els valors dels paràmetres mostrats s'acostumen a proporcionar estandarditzats en massa. A més, la capacitat es dona fent referència tant sols a un elèctrode. Per a tal fi, cal aplicar les correccions que mostren les fórmules 9, 10 i 11:

$$C_{esp} = 4 \cdot \frac{C}{m_{MA}} \left[ \frac{F}{g} \right] \quad (9)$$

$$E_{esp} = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2 \cdot m_{MA} \cdot 3600} \left[ \frac{Wh}{kg} \right] \quad (10)$$

$$P_{esp} = \frac{\Delta V^2}{4 \cdot ESR \cdot m_{MA}} \left[ \frac{W}{kg} \right] \quad (11)$$

on  $m_{MA}$  és la massa total de material actiu i ESR és la resistència equivalent del supercondensador. Aquesta indou la suma de la resistència iònica de l'electròlit, la resistència elèctrica dels elèctrodes i la resistència de la interfase que separa l'elèctrode del col·lector de corrent<sup>[17]</sup>.

## 7. Procediment experimental

En aquest apartat es descriuen els diferents procediments experimentals realitzats al llarg del projecte, als quals se'ls farà referència a l'apartat de resultats.

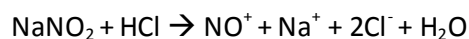
### 7.1. Funcionalització del carbó actiu, els SWCNTs, i el rGO

El procés de funcionalització es realitza per a millorar la dispersabilitat de les partícules en un medi aquós. A continuació es detalla el procés seguit per a la funcionalització hidrofílica de 5g de carbó actiu (es segueix el mateix procediment per les mostres de rGO i de SWCNTs):

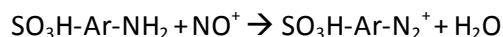
- 1- Afegir 5 g de carbó actiu a 500 ml de HCl 0.5M.
- 2- Dispersar la dissolució i afegir àcid sulfanílic en un 6% en pes del carbó actiu.
- 3- Agitar la dissolució durant 30 minuts.
- 4- Afegir el doble de mols  $\text{NaNO}_2$  respecte l'àcid sulfanílic.
- 5- Deixar reaccionar durant 24 hores la solució amb agitació continua.
- 6- Filtra la dissolució amb embut de buit.
- 7- Rentar el sòlid restant amb: aigua, milli-Q, metanol, dimetilformamida, acetonitril, metanol i aigua milli-Q (amb addicions de 150 mL).
- 8- El sòlid obtingut s'asseca durant tota la nit a  $75^\circ\text{C}$  amb buit.

La figura 12 mostra esquemàticament la reacció que es produeix. En una primera etapa i en presència de medi àcid es forma el radical nitrosil a partir del nitrit de sodi. Aquest radical atacarà a l'amina aromàtica obtenint la sal de diazoni corresponent que, finalment, i mitjançant una reacció redox formarà un enllaç covalent amb la superfície del carbó actiu<sup>[18]</sup>.

Generació del radical nitrosil:



Atac electròfil:



Formació d'enllaç:

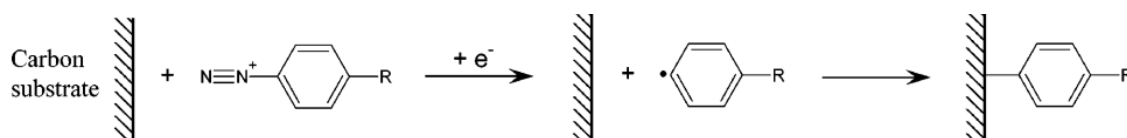


Figura 12. Procés de funcionalització del carbó actiu

## 7.2. Purificació SWCNT

La bibliografia determina que l'ús de SWCNT prèviament purificat pot millorar el rendiment electroquímic del SWCNT. La purificació es realitza mitjançant el següent procés:

- 1) En un baló es barreja 1g de SWCNT amb 100 mL d'una dissolució aquosa al 30% en  $H_2O_2$  i 100 mL d'una dissolució de HCl 1M.
- 2) La reacció es duu a terme en un bany a  $60 \pm 5$  °C amb agitació constant de 600rpm.
- 3) Addicionar al baló 100 mL de cada dissolució cada 60 minuts, fins a 4 addicions.
- 4) Filtrar la dissolució final per recuperar el sòlid i rentar-lo amb aigua miliQ.
- 5) Assecar els nanotubs durant 2 hores a 120 °C.

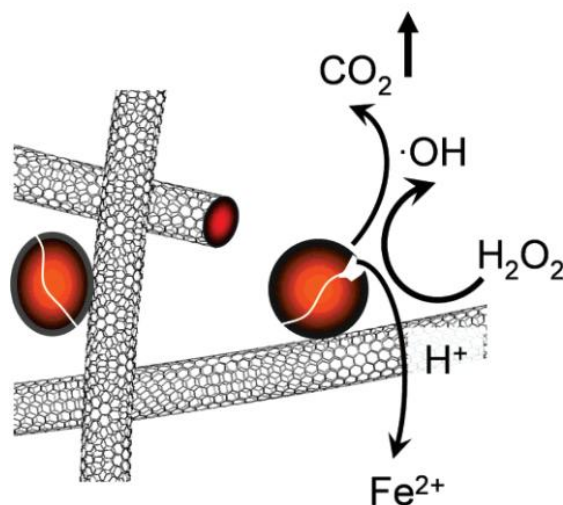


Figura 13. Imatge en detall de l'efecte del procés de purificació

Tal i com es veu a la figura 13 amb el procés descrit es dissol el ferro separant així els nanotubs d'aquestes partícules adherides<sup>[19]</sup>.

## 7.3. Preparació tintes

Per a la preparació de les tintes es barregen els components recollits a la taula 6 utilitzant el ball milling (apartat 10.1.6).

Taula 6. Components de la tinta

Component	Funció
Carbó actiu	Porositat revestiment (elèctrodes)
Aglutinant	Cohesió tinta
Espressant	Espressor tinta
Additius (SWCNT i r-GO)	Millora característiques electroquímiques

#### 7.4. Preparació dels elèctrodes

Per tal de preparar els elèctrodes per a les cel·les 2032 (veure apartat 5.5) es va seguir el següent procediment:

- 1) Sobre un full d'alumini de  $4,5\mu\text{m}$  de gruix, s'aplica un revestiment amb la tinta corresponent de  $40\mu\text{m}$ .
- 2) Assecar les mostres a  $75^\circ\text{C}$  durant dues hores.
- 3) Tallar les mostres en forma de cercles de 14mm.

#### 7.5. Preparació cel·les

L'estudi de la optimització de la tinta es realitza mitjançant piles botó, ja que aquestes ens permeten simular de forma més senzilla el nostre supercondensador<sup>[20]</sup>. En el cas d'estudi es van utilitzar les cel·les 2032, en la figura 14 es mostren els components utilitzats:



Figura 14. Components de les cel·les

A la taula 7 es detallen els components i la seva funció dins de les piles.

Taula 7. Components de les piles de botó

Component	Funció
<b>Tapes</b>	Tancar la cel·la.
<b>Elèctrodes</b>	Adsorbir i desadsorbir els ions de la dissolució per emmagatzemar i cedir l'energia.
<b>Electròlit (IG3)</b>	Aportar ions i permetre el seu moviment.
<b>Separador</b>	Evitar el contacte entre elèctrodes facilitant la mobilitat dels ions.
<b>Spacers i springs</b>	Aplicar la pressió suficient per fixar tots els components <sup>[20]</sup> .

L'acoblament de la pila es fa a l'interior de la glovebox ja que ens permet tenir unes condicions controlades per a evitar problemes de oxidació i absorció d'aigua tant dels elèctrodes com del IG3.

## 7.6. Preparació de l'electròlit

Per a preparar el ionogel anunciat a l'apartat 4.1.4 es va seguir el següent procediment experimental<sup>[21]</sup>:

- 1- Preparar una dissolució de TEOS:EMITFSI:FA amb agitació i addició lenta.
- 2- Treure la agitació i deixar gelificar la mostra a temperatura ambient.
- 3- Una vegada la dissolució a gelificat (aproximadament dues hores), posar-la en una estufa de buit a 50°C per tal de eliminar l'excés de àcid fòrmic i aigua (absorbida durant la gelificació).

## 7.7. Termogravimetries

Les termogravimetries es duen a terme a l'aparell TGA Q500 (veure apartat 10.1.3). Tots els experiments que s'han realitzat han seguit el procediment mostrat a la taula 8.

Taula 8. Configuració utilitzada a les termogravimetries

Mètode: Rampa	
Escombrat	De temperatura ambient a 1000°C
Gas de circulació pel forn	Aire
Rang de pesos acceptable	5-10mg

## 7.8. Tractament de plasma

La figura 15 mostra diferència entre dos revestiments de la mateixa tinta aplicats sobre dos retalls de pouch cell abans i després d'activar la superfície d'aquesta. Es pot observar la influència positiva del procés sobre la dispersió homogènia de la tinta.



Figura 15. Influència del tractament d'activació per plasma en els revestiments

L'activació mitjançant plasma es fa en presència d'oxigen en una cambra al buit on s'aplica una diferència de potencial. El potencial aplicat provoca que el gas s'ionitzi generant ions i càrregues que ataquen a la superfície del substrat oxidant-la, i en conseqüència, fent-la més hidrofílica augmentant així la mullabilitat de la tinta.

## 7.9. Proves

Per tal de caracteritzar les cel·les es van utilitzar tres mètodes electroquímics per obtenir els paràmetres elèctrics més rellevants d'aquestes. Tot seguit es detallen per separat.

### 7.9.1. Voltametria cíclica (CV)

La voltametria cíclica és una tècnica electroquímica que es basa en l'aplicació d'un escombrat de potencial entre dos voltatges a una velocitat d'escaneig constant obtenint-ne com a resultat les corbes  $I(E)$  corresponents. La figura 16 mostra una entrada amb una finestra de 1V per dues velocitats diferents.

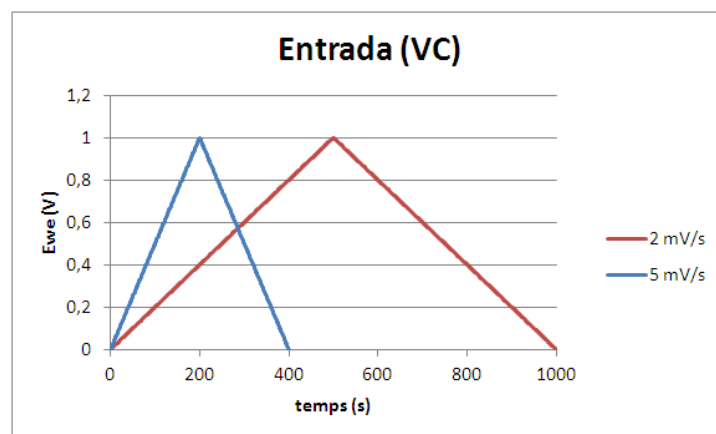


Figura 16. Senyal de entrada de una voltametria cíclica

Com a resultat d'aquesta prova, es determina principalment la capacitat (fórmules 4 i 9), encara que també es poden obtenir valors de energia i potència.

La figura 17 mostra les corbes  $I(E)$  en funció del comportament del nostre supercondensador.

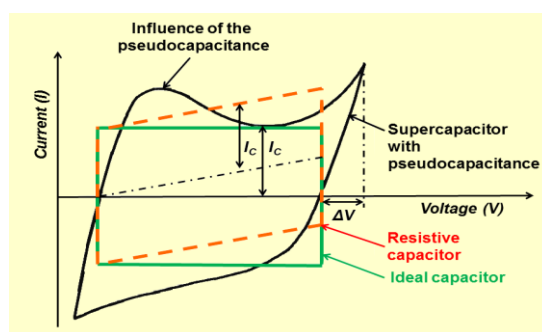


Figura 17. Voltamograms en funció del comportament del supercondensador<sup>[22]</sup>

La taula 9 recull el comportament de les corbes presentades:

Taula 9. Tendència de les corbes  $I(E)$  en funció del comportament del supercondensador

Tipus de supercondensador	Color	Corba
Ideal	Verd	Quadrada
Resistiu	Vermell	Inclinada degut principalment a la resistivitat dels elèctrodes
Pseudocapacitiu	Negre	Amb pics de reaccions redox

### 7.9.2. Ciclatge galvanostàtic amb limitació de potencial (GCPL)

El GCPL és una tècnica que es resumeix en carregar i descarregar el dispositiu de forma successiva aplicant intensitats constants (positiva si es carrega i negativa si es descarrega).

Els gràfics que se'n deriven són els de potencial respecte temps (figura 18), que mostra el comportament del supercondensador i el de capacitat en front del potencial (figura 19), que mostra com afecta el ciclatge al nostre dispositiu.

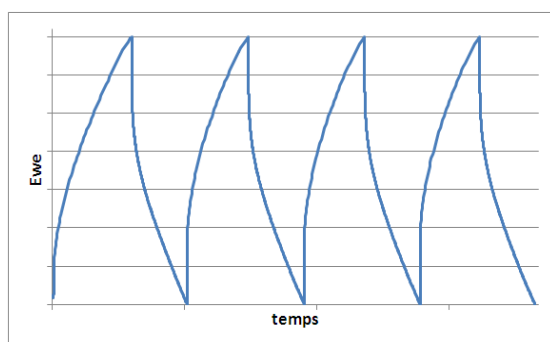


Figura 18. Resposta  $V(t)$  de una GCPL

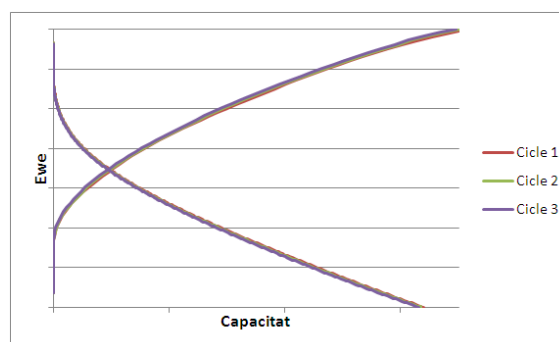


Figura 19. Resposta  $V(C)$  de una GCPL

Per tal de realitzar els càlculs que se'n deriven, a continuació es distingeixen les diferents parts del gràfic  $V(t)$  (figura 18):

- Temps de descàrrega ( $t_{\text{descàrrega}}$ ): temps que tarda el condensador en descarregar-se completament partint del pic de potencial.
- Caiguda òhmica: correspon al salt de potencial que es produeix en el moment de canviar de carrega a descàrrega.
- Pendent de la zona de descàrrega ( $dU/dt$ ): correspon a la pendent del tram final de la descàrrega (tram lineal).

A partir de les fórmules 5, 6 i 9 es pot calcular la capacitat del dispositiu. Amb les fórmules 10 i 11 es poden trobar els valors de potència associats.

### 7.9.3. Espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS)

L'EIS basa el seu procediment experimental en aplicar un potencial sinusoïdal que provoca càrregues i descàrregues successives. Al llarg de l'experiment es canvia la freqüència d'aquesta sinusoide amb l'objectiu d'estudiar el comportament intern del dispositiu. Degut a la curta durada d'aquesta prova es sol realitzar abans que les altres per tal de poder-ne preveure els resultats.

En el cas d'estudi ens centrarem en analitzar la resistència elèctrica total ESR (detallada a l'apartat 4.3) i la resistència de l'electròlit  $R_e$ . Per a tal fi, es representarà el gràfic de la impedància de Nyquist. Aquest té com a eixos les parts real i imaginària de la impedància. La figura 20 representa un gràfic teòric on posteriorment es detalla com obtenir els valors que en resulten.

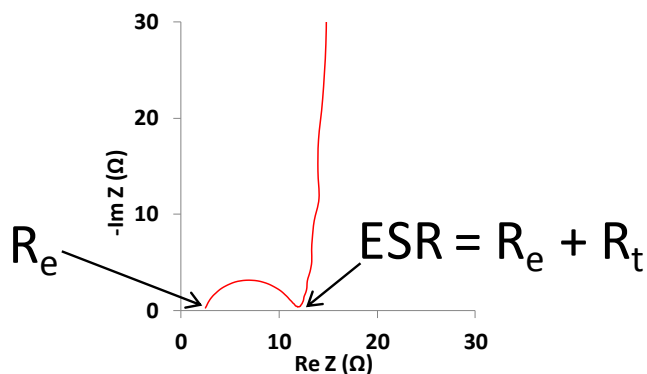


Figura 20. Impedància de Nyquist

- Resistència de la interfase ( $R_e$ ): és el primer valor de  $Re(Z)$ , quan la gràfica talla l'eix de les abscisses.
- Resistència elèctrica (ESR): correspon al valor mínim de la zona convexa de la gràfica.



Altrament amb aquesta prova també es poden obtenir valors de capacitat. Per a tal fi cal representar el diagrama de Bode (figura 21), que representa la capacitat en funció de la freqüència.

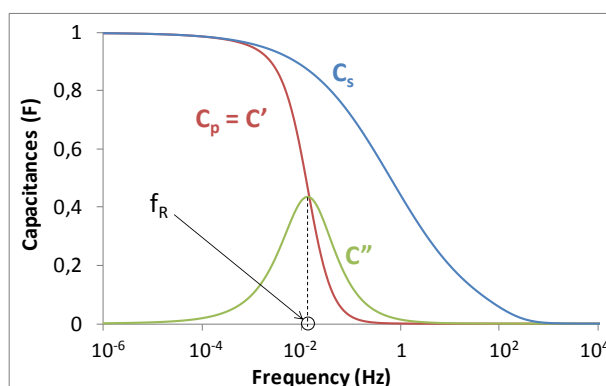


Figura 21. Gràfic de Bode

La capacitat de la cel·la es calcula mitjançant el valor que talla amb l'eix de les ordenades. No obstant, degut a la sensibilitat del mètode, no s'han pogut obtenir representacions experimentals correctes del diagrama de Bode i per tant, no se'n il·lustra cap a l'apartat de resultats.

## 7.10. Caracterització electroquímica

La taula 10 recull la seqüència completa de caracterització electroquímica:

Taula 10. Seqüència experimental completa per a la caracterització

Pas	Mètode	Mesura	Resultat
1	CV	$0 \leq E \leq 2,5, 3, 3,5, 4, 4,7 \text{ V}$ 2 mV/s	$\Delta V, C, E \text{ (W}\cdot\text{h/kg)}, P \text{ (W/kg)}$
2	EIS	$10^6 \text{ to } 10^{-2} \text{ Hz} \pm 5 \text{ mV}$ respecte OCV	ESR, $R_e, R_t$
3	CV	$0 \leq E \leq 3,5 \text{ V}$ 2, 5, 10, 25, 50 mV/s	$\Delta V, C, E \text{ (W}\cdot\text{h/kg)}, P \text{ (W/kg)}$
4	GCPL	$0 \leq E \leq 3.5 \text{ V}$ 0,55, 1, 2, 3, 4 mA	ESR, $C, E \text{ (W}\cdot\text{h/kg)}, P \text{ (W/kg)}$

## 8. Resultats

### 8.1. Efecte de la funcionalització del carbó actiu, el SWCNT i el r-GO

L'objectiu final d'aquest projecte es l'elaboració d'una tinta en base aquosa imprimible en un substrat (pouch cell). Partint d'aquesta premissa, un dels principals problemes que apareix és la naturalesa hidrofòbica del carbó actiu i, en conseqüència, la seva mala dispersió en un medi aquós provocant la formació d'agregats. Per aquest motiu, es necessària la funcionalització d'aquest per a que acabi prenent caràcter hidrofílic. El mateix els passa amb el SWCNT i el rGO.

Seguint el procediment descrit a l'apartat 7.1, es van funcionalitzar mostres de carbó actiu, SWCNT i r-GO per estudiar com s'havia modificat el seu comportament hidrofòbic natural.

Les figures 22 i 23 mostren la diferència que s'obté en la dispersió en aigua del carbó actiu un cop funcionalitzat.

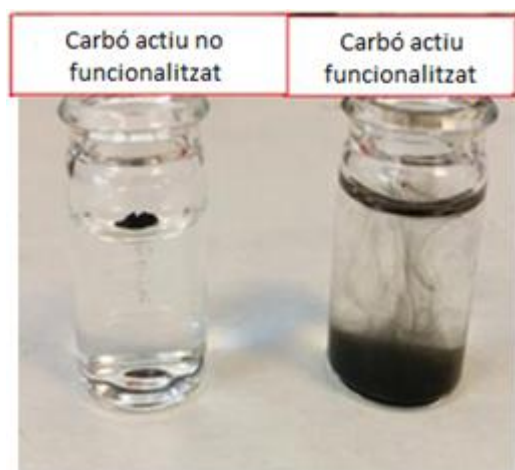


Figura 22. Diferències de dispersabilitat degudes a la funcionalització del carbó actiu

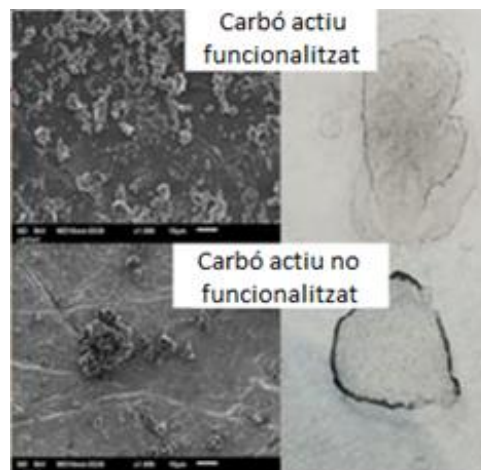


Figura 23. Fotografies ampliades i imatge del SEM de les diferències que aporta la funcionalització

De les dues figures es condou que sense fundionalitzar, el carbó actiu en contacte amb l'aigua tendeix a formar agregats i concentrar-se al voltant de petits nuclis. Un cop funcionalitzat es modifica aquesta tendència per aconseguir dispersions més homogènies en aquest medi.

Una manera de garantir que el procés de funcionalització s'ha fet de forma correcta i per tant, de validar les mostres abans de preparar les tintes és mitjançant termogravimetries. Per tant, s'aprofitarà el comportament tèrmic de les mostres per detectar possibles irregularitats de mal procediment. La figura 24 mostra unes termogravimetries que reflecteixen les diferències en el comportament tèrmic de una mostra de carbó actiu abans i després de la funcionalització.

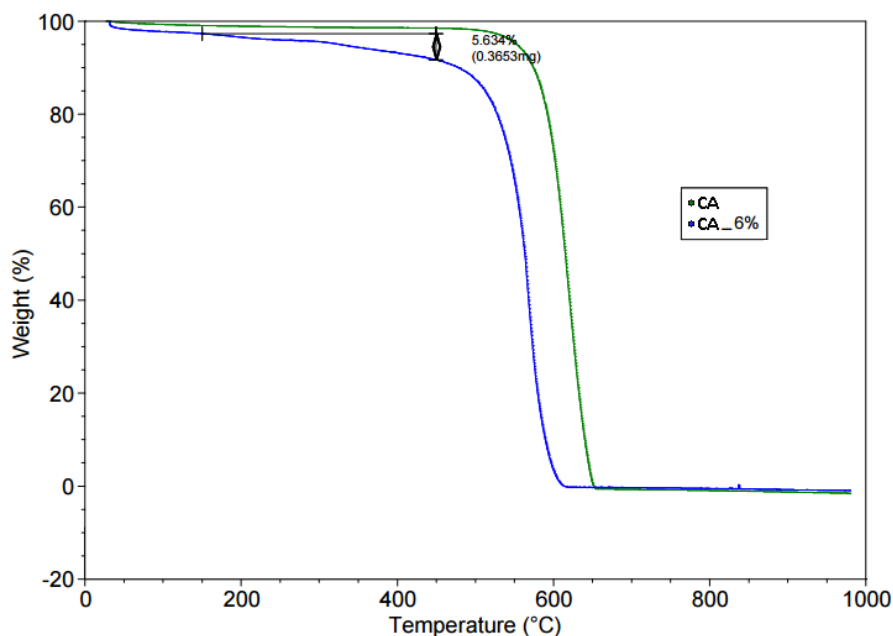


Figura 24. TGA d'una mostra de carbó actiu (funcionalitzat i no funcionalitzat)

Com es pot apreciar, la diferència es troba entre els 150 i els 450°C. Aquest és el rang de temperatures on es degraden els grups adherits a la superfície del carbó actiu que li aporten el caràcter hidrofílic. Tal i com reflexa la figura 24, aquest ha de correspondre en un valor inferior però pròxim al 6% (tant per cent en pes afegit d'àcid sulfanílic). A partir d'aquest punt les dues gràfiques segueixen la mateixa tendència degut a la degradació del carbó actiu.

Les figures 25-26 mostren les termogravimetries de una mostra de SWCNT i una mostra de rGO abans i després de la seva funcionalització.

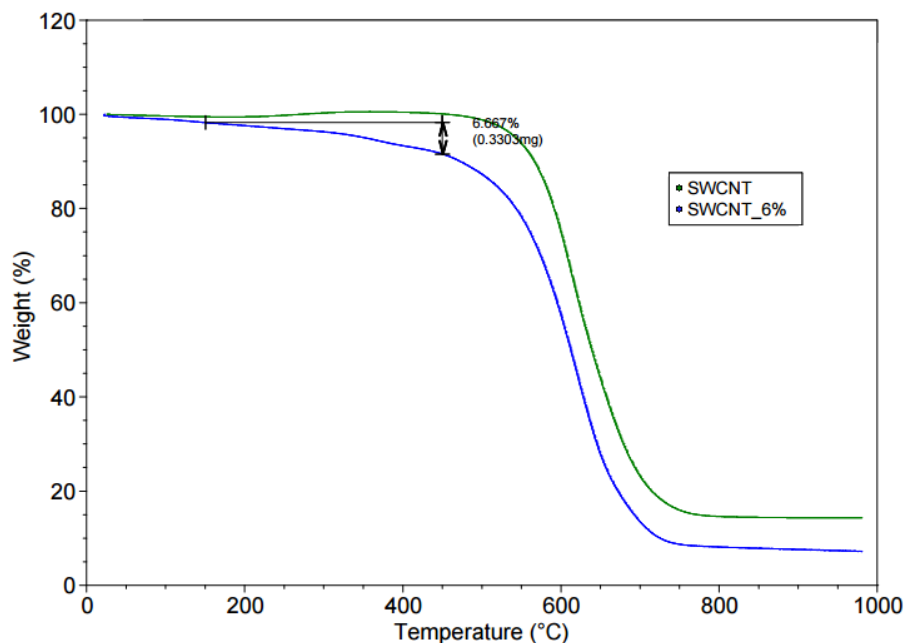


Figura 25. TGA d'una mostra de SWCNT (funcionalitzat (blau) i no funcionalitzat (verd))

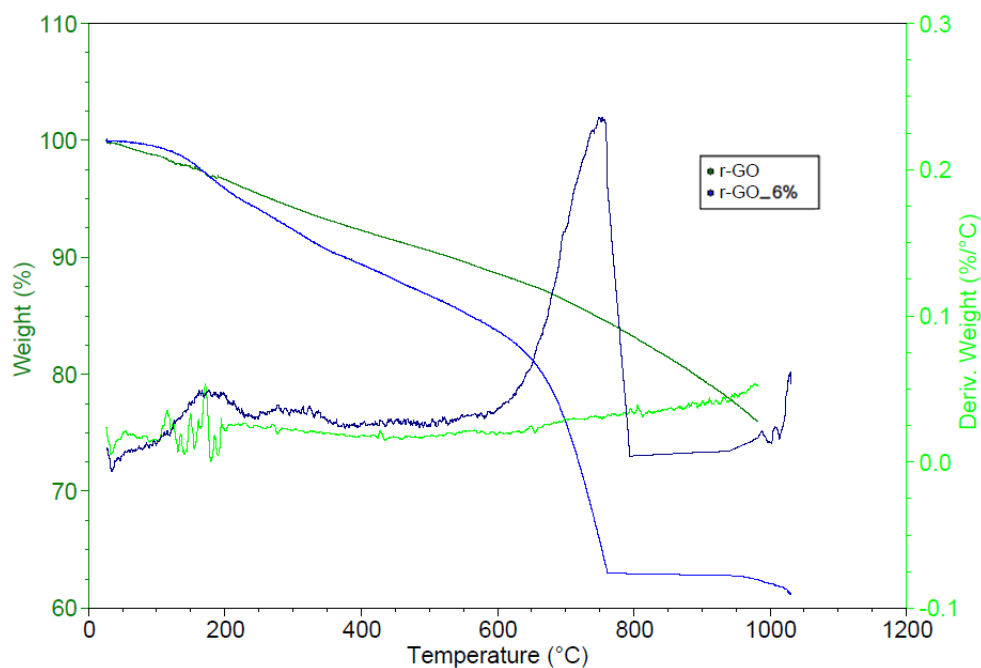


Figura 26. TGA d'una mostra de rGO (funcionalitzat (blau) i no funcionalitzat (verd)) amb les respectives derivades

El raonament pel gràfic dels SWCNTs (figura 25) és el mateix que el presentat pel carbó actiu. En el cas del rGO el TGA utilitzant aire no va resultar amb els valors esperats, no s'apreciaven diferències significatives entre les mostres funcionalitzades i les que no ho havien estat. Canviant la atmosfera a una de nitrogen es van repetir els experiments (figura 26) i tampoc es

van poder treure conclusions justificables. És per això que actualment s'està buscant la via per estudiar el comportament tèrmic d'aquestes mostres i poder estudiar l'impacte de la funcionalització en aquest material.

És important mencionar que degut a la funcionalització, les característiques extrems del BET varien. A la taula 11 es recullen aquests canvis:

**Taula 11. Diferències experimentals entre els materials de carbó (BET)**

<b>Material</b>	<b>Superfície activa (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Porositat (nm)</b>
<b>CA</b>	1553,495	1,849
<b>CA 6%</b>	1361,854	1,599
<b>SWCNT</b>	468,286	1,583
<b>SWCNT 6%</b>	282,943	1,709
<b>r-GO</b>	83,201	1,487
<b>r-GO 6%</b>	19,163	1,970

on el 6% fa referència al 6% en massa d'àcid sulfanílic afegit durant el procés de funcionalització i per tant, indica les mostres funcionalitzades.

## 8.2. Optimització de les proporcions d'additius

Una vegada comprovada la eficàcia de la funcionalització, es van poder preparar les tintes. El pas següent va centrar-se en trobar la proporció correcta de cada additiu. Per aquest motiu es van preparar tintes amb diferents percentatges en massa de SWCNT i rGO. Mitjançant el quatre puntes (veure apartat 10.1.1) es van mesurar les conductivitats de les diferents tintes fent un revestiment sobre un retall de pouch cell. Paral·lelament es van muntar cel·les amb aquestes tintes i mitjançant una voltametria cíclica amb una velocitat d'escombrat de 2 mV/s i la finestra de potencial de 2,3V (-1,15V, 1,15V)) se'n van calcular les capacitats.

Els resultats es recullen a les taules 12-13 i es representen posteriorment a les figures 27-28.

Taula 12. Capacitats específiques de les diferents formulacions

Formulació de la tinta	Electròlit	C (F/g <sub>material actiu</sub> )
CA-6%	IG3	77 ± 7
CA-6%:0,3% SWCNT-6%	IG3	82 ± 7
CA-6%:0,7% SWCNT-6%	IG3	92 ± 4
CA-6%:1% SWCNT-6%	IG3	94 ± 5
CA-6%:1,5% SWCNT	IG3	87 ± 9
CA-6%:2% SWCNT	IG3	80 ± 1
CA-6%:0,3% R-GO-6%	IG3	78 ± 4
CA-6%:0,7% R-GO-6%	IG3	98 ± 10
CA-6%:1% R-GO-6%	IG3	95 ± 9
CA-6%:1,5% R-GO-6%	IG3	99 ± 10
CA-6%:2% R-GO-6%	IG3	100 ± 9

Taula 13. Conductivitats de les diferents formulacions

Formulació de la tinta	Conductivitat (S·m <sup>-1</sup> )
CA-6%	5 ± 0.6
CA-6%:0,3% SWCNT-6%	7 ± 0.4
CA-6%:0,7% SWCNT-6%	17 ± 4
CA-6%:1% SWCNT-6%	41 ± 8
CA-6%:1,5% SWCNT-6%	7 ± 3
CA-6%:2% SWCNT-6%	73 ± 31
CA-6%:0,3% rGO-6%	5 ± 0.2
CA-6%:0,7% rGO-6%	6 ± 0.4
CA-6%:1% rGO-6%	5 ± 0.8
CA-6%:1,5% rGO-6%	3 ± 0.5
CA-6%:2% rGO-6%	3 ± 0.4

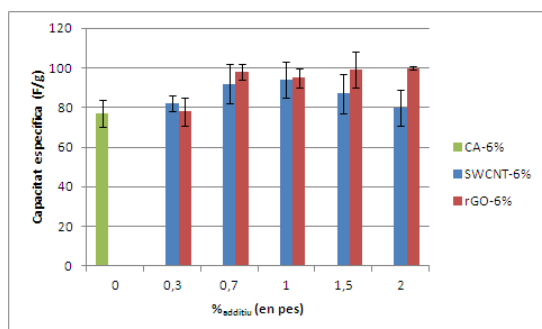


Figura 27. Efecte dels additius en la capacitat

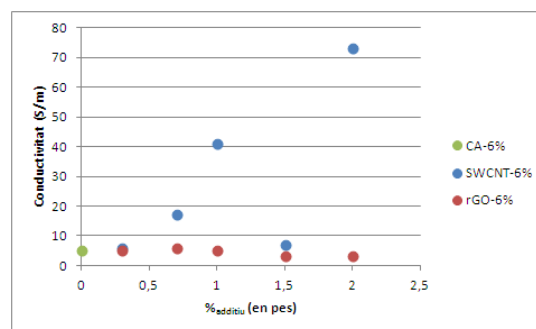


Figura 28. Efecte dels additius en la conductivitat

Tal i com et pot observar, la capacitat és millorada en els dos casos. Tant l'addició de rGO com de SWCNT augmenten aquest paràmetre. Això es creu que guarda relació amb la geometria que presenten aquests materials.

Per altre banda, la conductivitat sembla respondre favorablement a l'addició dels nanotubs de carbó, fet que es relaciona amb la conductivitat dels mateixos. En aquest aspecte el rGO sembla no tenir un paper gaire rellevant. Tot i així, es pot apreciar que per percentatges superiors al 1% sembla disminuir la conductivitat de la tinta lleugerament.

Un paràmetre important que es planteja a la hora de formular la tinta és la impressibilitat de la mateixa. Es va observar que per % en pes superiors a 1 de SWCNT apareixia la presència d'agregats els quals dificultarien aquest procés. Per aquest motiu es va fixar el percentatge dels nanotubs de carboni al 1%.

Seguidament es van preparar dues tintes amb la finalitat de comprovar com es comportava el supercondensador barrejant els dos additius, els resultats de les quals es recullen a les taules 14-15. Els punts corresponents a aquests es van representar en els mateixos gràfics (figures 29-30).

Taula 14. Capacitat específica de les tintes amb dos additius

Formulació de la tinta	Electròlit	C (F/g <sub>material actiu</sub> )
CA-6%:1% rGO-6%:1% SWCNT-6%	IG3	83 ± 7
CA-6%:2% rGO-6%:1% SWCNT-6%	IG3	105 ± 4

Taula 15. Conductivitat de les tintes amb dos additius

Formulació de la tinta	Conductivitat (S·m <sup>-1</sup> )
CA-6%:1% rGO-6%:1% SWCNT-6%	42 ± 4
CA-6%:2% rGO-6%:1% SWCNT-6%	40 ± 6

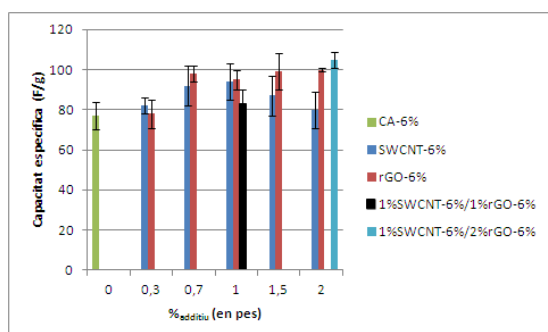


Figura 29. Efecte dels additius en la capacitat

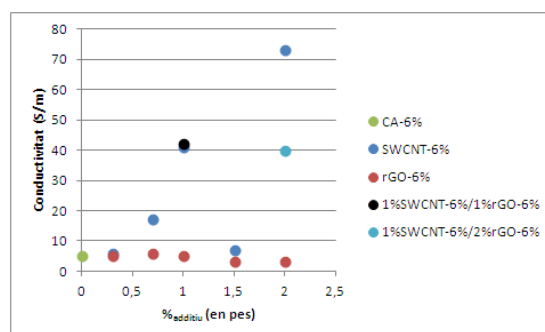


Figura 30. Efecte dels additius en la conductivitat

Com es comprova a la figura 29, la capacitat en la que conté un 2% de rGO és més alta a canvi de molt poca pèrdua de conductivitat (figura 30).

Per tal de validar els resultats es va procedir a realitzar els mateixos experiments corregint la finestra de potencial. Per a tal fi, es van fer voltametries cícliques a 2 mV/s amb diferents finestres de potencial. Els resultats es van representar de forma gràfica tal i com es pot veure a les figures 31-34.

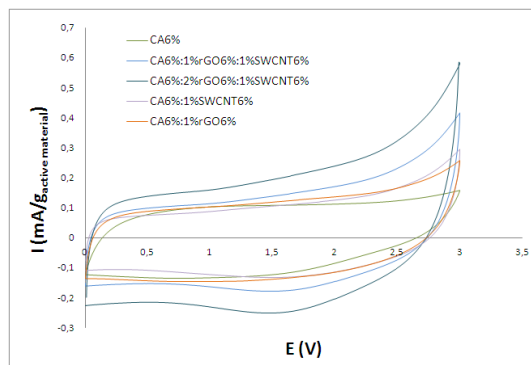


Figura 31. Voltametria cíclica de les diferents tintes amb una finestra de 3V

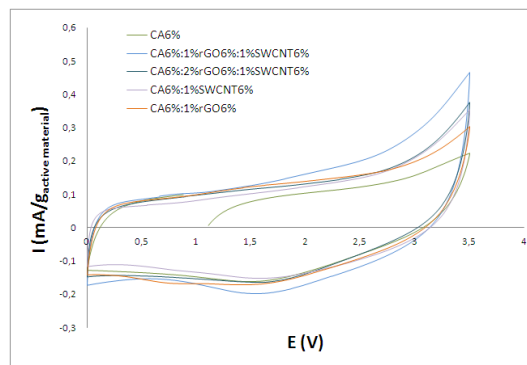


Figura 32. Voltametria cíclica de les diferents tintes amb una finestra de 3,5V

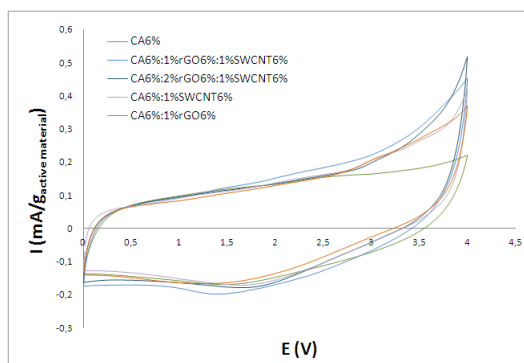


Figura 33. Voltametria cíclica de les diferents tintes amb una finestra de 4V

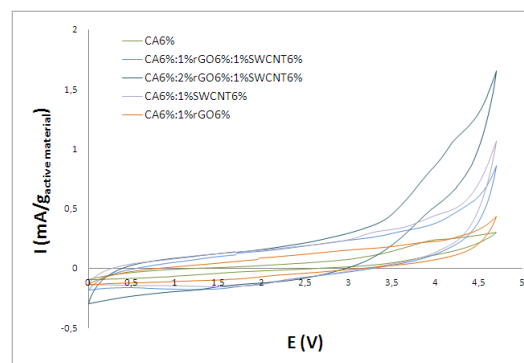


Figura 34. Voltametria cíclica de les diferents tintes amb una finestra de 4,7V

Els valors resultants d'aquests experiments es van recollir a la taula 16.

Taula 16. Capacitats de les diferents tintes en funció de l'escombrat i la finestra

Capacitat (F/g de material actiu)						
Formulació	v (mV/s)	2	5	10	25	50
CA-6%	3 V	93 ± 8	81 ± 9	63 ± 8	37 ± 6	22 ± 4
	3'5 V	-	88 ± 8	71 ± 7	46 ± 6	27 ± 4
	4 V	115 ± 9	93 ± 7	71 ± 5	42 ± 3	25 ± 1
CA-6% 1%rGO-6%:1%SWCNT-6%	3 V	138 ± 20	112 ± 18	98 ± 16	82 ± 13	68 ± 10
	3'5 V	144 ± 23	108 ± 20	91 ± 18	71 ± 14	55 ± 9
	4 V	141 ± 24	104 ± 21	84 ± 18	61 ± 13	44 ± 9
CA-6% 2%rGO-6%:1%SWCNT-6%	3 V	125 ± 23	102 ± 20	88 ± 17	72 ± 14	58 ± 11
	3'5 V	133 ± 25	102 ± 20	84 ± 16	64 ± 11	49 ± 7
	4 V	142 ± 28	105 ± 23	83 ± 18	60 ± 12	43 ± 7
CA-6% 1%SWCNT-6%	3 V	114 ± 3	96 ± 3	85 ± 1	71 ± 1	59 ± 3
	3'5 V	125 ± 5	98 ± 4	84 ± 3	67 ± 1	53 ± 1



	4 V	140	106	88	67	51
CA-6% 1%rGO-6%	3 V	119 ± 4	97 ± 3	80 ± 3	56 ± 2	37 ± 2
	3'5 V	130 ± 3	100 ± 2	79 ± 2	51 ± 2	31 ± 1
	4 V	133	93	70	42	26

Amb els resultats presentats, es pot concloure que les cel·les preparades amb un 1% de cada component es pot tancar el procés de optimització de la tinta. Els motius queden recollits a la taula 173.

Taula 17. Variació dels paràmetres segons l'additiu

Additiu	Conductivitat	Capacitat	Límit
SWCNT	Creix al llarg del rang estudiat	Creix fins al 1%	1% (motius d'impressibilitat)
rGO	Decreix a partir del 1%	En presència dels dos additius, sembla no millorar a partir del 1%	Cap en el rang estudiat

### 8.3. Efecte de la purificació dels SWCNT

Fent recerca a la documentació relacionada amb els SWCNTs, es va trobar que durant el procés de producció d'aquests es formaven com a producte secundari impureses adherides als nanotubs, majoritàriament constituïdes per nanopartícules de ferro recobertes de carbó.

L'objectiu d'aquest apartat és doncs, eliminar aquestes impureses i veure quin impacte genera això en les característiques del supercondensador. Per a tal fi, seguint el procediment descrit a l'apartat 5.2, es van purificar mostres de SWCNT (abans de fer la funcionalització dels mateixos) i es va fer una comparació dels resultats d'aquestes amb d'altres que no ho havien estat. Per a la seva realització, es va seguir la seqüència experimental resumida a la taula 10.

De la primera voltametria se'n van obtenir els resultats presentats a la taula 18.

Taula 18. Capacitats i energies de càrrega/descàrrega en funció de la finestra

Mostra	Finestra de potencial (V)	Capacitat específica de càrrega (F/g)	Energia específica de càrrega (W·h/kg)	Capacitat específica de descàrrega (F/g)	Energia específica de descàrrega (F/g)
CA-6% 1% SWCNT-6% purificat	4,7	208 ± 4	318 ± 7	53 ± 2	81 ± 3
	4	156 ± 1	173 ± 1	82 ± 2	91 ± 2
	3,5	133 ± 1	113 ± 1	88 ± 0	75 ± 0
	3	118 ± 1	74 ± 0	90 ± 0	56 ± 0
	2,5	98 ± 1	43 ± 1	85 ± 1	37 ± 0
CA-6% 1% SWCNT-6% no purificat	4,7	158 ± 40	242 ± 62	47 ± 9	72 ± 14
	4	137 ± 14	152 ± 15	77 ± 11	82 ± 12
	3,5	114 ± 9	97 ± 8	81 ± 10	69 ± 8
	3	99 ± 8	62 ± 5	80 ± 8	50 ± 5
	2,5	82 ± 8	36 ± 3	72 ± 7	31 ± 3

Fent les representacions dels valors obtinguts, es van formar els gràfics de les capacitats de càrrega i descàrrega referents a cada finestra de potencial (figures 35-36).

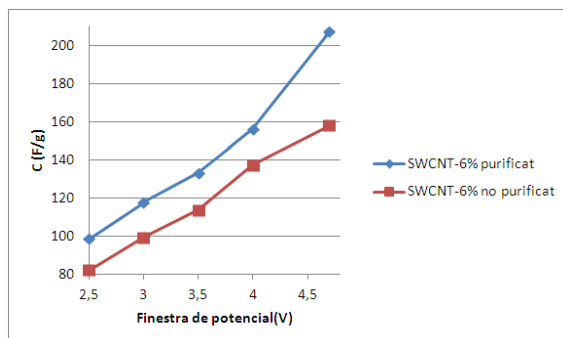


Figura 35. Capacitats de càrrega en funció de la finestra

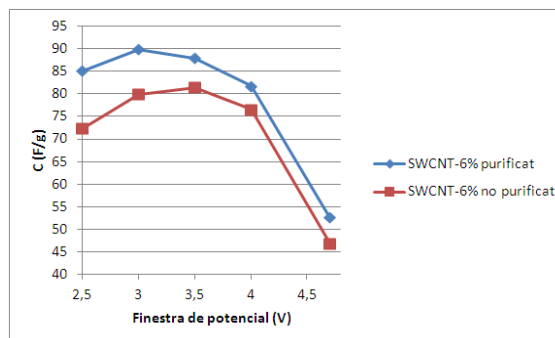


Figura 36. Capacitats de descàrrega en funció de la finestra

Analitzant doncs els valors obtinguts, es va seleccionar la finestra de 3,5V, recolzant aquesta decisió amb les capacitats recollides a les figures 35-36 i l'estabilitat que presenta la cel·la per a aquesta finestra.

Seguint amb la caracterització, la figura 37 mostra la impedància de Nyquist.

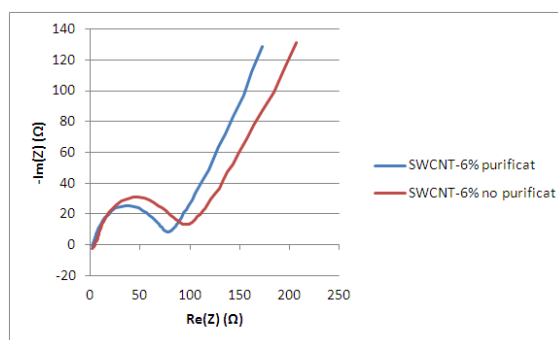


Figura 37. Impedància de Nyquist

Sense ressaltar canvis a la resistència de l'electròlit, es poden apreciar diferències significatives a la resistència elèctrica. Com es pot veure a la figura 35, la purificació dels nanotubs sembla disminuir aquesta paràmetre. Així doncs, és induïble una millora de les característiques electroquímiques del supercondensador. Per tant, seguint amb la caracterització, es van realitzar les dues últimes proves descrites a la taula 10.

Els resultats de la voltametria cíclica es van recollir en la taula 19. Els càlculs de la capacitat es van representar junts per facilitar-ne la comparació (figura 38).

Mostra	Velocitat d'escombrat (mV/s)	Capacitat (F/g)
CA-6% 1% SWCNT-6% purificat	50	46 ± 1
	25	62 ± 1
	10	82 ± 3
	5	99 ± 5
	2	128 ± 11
CA-6% 1% SWCNT-6% no purificat	50	34 ± 1
	25	50 ± 1
	10	71 ± 4
	5	86 ± 4
	2	110 ± 4

Taula 19. Valors de la capacitat per als diferents escombrats amb una finestra de 3.5V

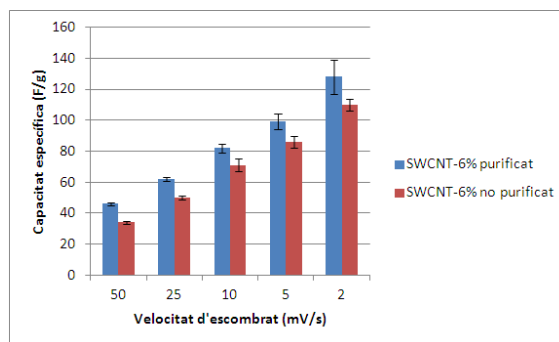


Figura 38. Representació de les capacitats en funció de l'escombrat

Seguidament, del ciclatge galvanostàtic es van extreure els resultats recollits a la taula 20.

Taula 20. Capacitat, energia i potència específiques per cada intensitat

Mostra	Is (mA)	Capacitat específica (F/g)	Energia específica (W·h/kg)	Potència específica (W/kg)
CA-6% 1% SWCNT-6% purificat	0,55	109 ± 11	92 ± 9	19518 ± 6823
	1	95 ± 8	81 ± 7	16575 ± 22
	2	76 ± 6	65 ± 3	15239 ± 2603
	3	57 ± 4	48 ± 3	13596 ± 2639
	4	40 ± 1	34 ± 0	9303 ± 1385
CA-6% 1% SWCNT-6% no purificat	0,55	105 ± 12	89 ± 10	7588 ± 2251
	1	100 ± 20	85 ± 17	5868 ± 1992
	2	69 ± 16	58 ± 14	5192 ± 1981
	3	34 ± 8	29 ± 7	4013 ± 541
	4	12 ± 3	10 ± 3	2578 ± 672

La figura 39 mostra el ragone amb els valors experimentals obtinguts de les diferents cel·les preparades.

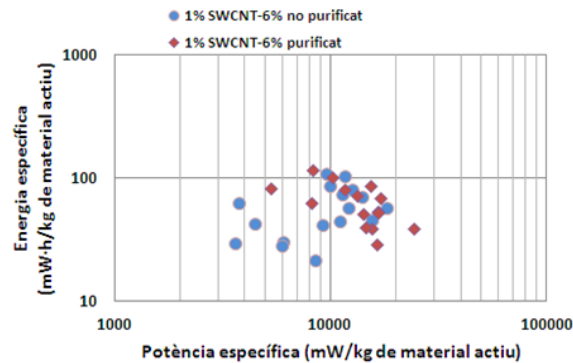


Figura 39. Ragone de les mostres de SWCNT (purificat i no purificat)

A partir dels resultats mostrats a les figures 38 i 39, es pot concloure un increment dels tres paràmetres característics que es determinen en els anàlisis realitzats. Tant potència, com energia i capacitat presenten valors més alts un cop les mostres de SWCNT són purificades.

#### 8.4. Influència de la mida de partícula de l'aglutinant

El motiu d'estudi d'aquest apartat es veure com afecta la mida de les partícules de l'aglutinant tant en el nostre supercondensador com a la tinta preparada.

Per a tal fi, es seguirà de nou la seqüència recollida a la taula 10 obviat el primer pas (relacionat amb la cerca de la finestra de potencial de treball que s'utilitzarà la de 3,5V). Per tant, es començarà amb la EIS, representant la impedància de Nyquist (figura 40).

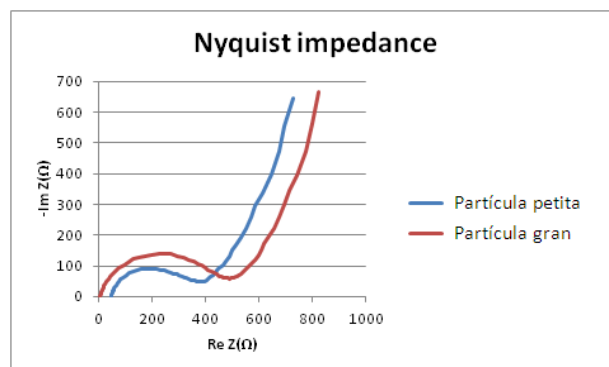


Figura 40. Impedància de Nyquist

La resistència iònica de l'electròlit es veu afavorida utilitzant l'aglutinant de partícula gran, en canvi la resistència elèctrica de la cel·la es veu reduïda. Per tant, no es poden extreure conclusions d'aquesta prova ja que aquests dos resultats confronten.

Seguidament es va procedir a fer les proves de la voltametria cíclica (taula 21) i del ciclatge galvanostatic (taula 22) dels quals es van treure els valors de capacitat, energia i potència.

Taula 21. Resultats de la voltametria cíclica

Mostra	Velocitat d'escombrat (mV/s)	Capacitat específica (F/g)	Energia específica (W·h/kg)
Aglutinant mida particular petit	50	20 ± 2	17 ± 1
	25	35 ± 2	30 ± 2
	10	61 ± 3	52 ± 2
	5	86 ± 2	73 ± 2
	2	123 ± 1	104 ± 1
Aglutinant mida particular gran	50	12 ± 1	11 ± 1
	25	23 ± 1	19 ± 1
	10	44 ± 2	37 ± 1
	5	67 ± 0	57 ± 0
	2	109 ± 7	93 ± 5

Taula 22. Resultats del ciclatge galvanostatic

Mostra	Intensitat (mA)	Capacitat específica (F/g)	Energia específica (W·h/kg)	Potència específica (W/kg)
Aglutinant mida particular petit	0,55	127 ± 1	108 ± 1	3791 ± 960
	1	97 ± 5	83 ± 4	2287 ± 568
Aglutinant mida particular gran	0,55	114 ± 16	97 ± 14	1813 ± 272
	1	40 ± 6	34 ± 5	943 ± 304

Posteriorment es van representar els resultats obtinguts (figures 41 i 42) a partir dels càlculs recollits a les taules anteriors.

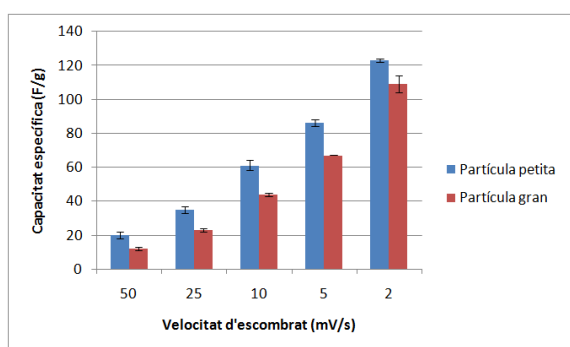


Figura 41. Capacitats en funció de l'escombrat

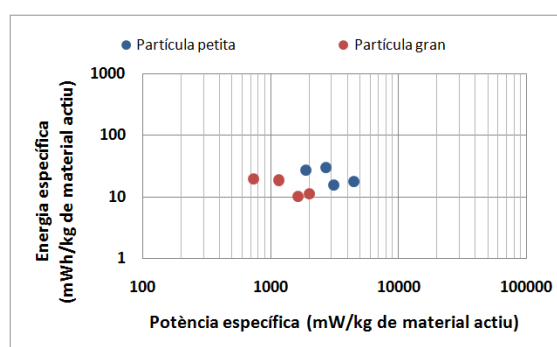
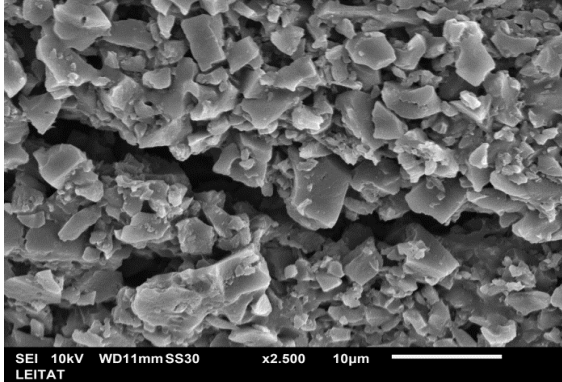


Figura 42. Ragone de diferents mostres de les dues tintes

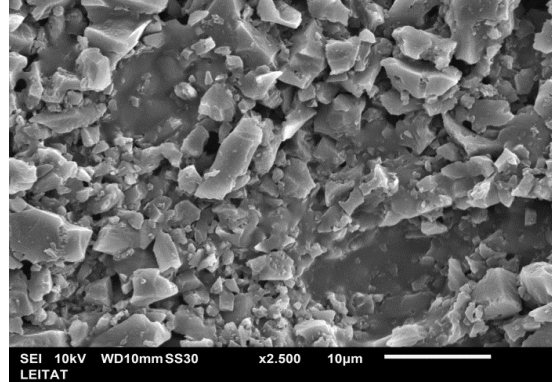
Com es pot observar, la mida de partícula de l'aglutinant té un impacte directe en totes les propietats estudiades. El de mida petita permet aconseguir millors característiques el que provocaria que electroquímicament fos l'escollit. No obstant, l'aglutinant té un impacte important amb la adhesió de la tinta a la pouch cell i és l'agent cohesionant de la mateixa. Per

tant, cal realitzar dues proves complementàries per veure com varien aquestes dues propietats en funció de aquest, en cas de que ho facin.

Primer es van fer les proves de cohesió. Amb el SEM es van fer fotografies ampliades de la superfície del revestiment de una mostra de cada tinta (figures 43 i 44).

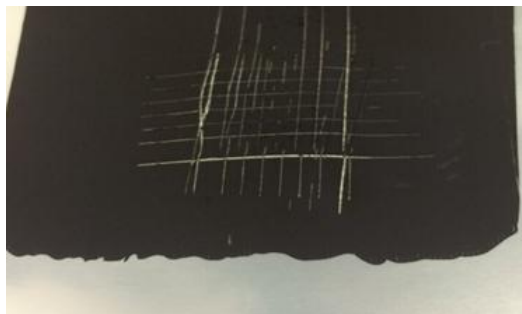


**Figura 43.** Imatge del SEM de una mostra preparada amb l'aglutinant de partícula petita



**Figura 44.** Imatge del SEM de una mostra preparada amb l'aglutinant de partícula gran

Seguidament es van realitzar els anàlisis d'adherència. Per a la seva realització, es va seguir el procediment marcat per la norma UNE-EN ISO 2409. Els resultats obtinguts d'aquesta prova es mostren a continuació (figures 45 i 46).



**Figura 45.** Test de adhesió de la mostra de aglutinant de partícula petita



**Figura 46.** Test de adhesió de la mostra de aglutinant de partícula gran

Aquestes proves es van fer de forma externa. Els resultats obtinguts no van concloure diferències en aquest aspecte.

## 9. Impacte ambiental

### 9.1. Contribució del projecte amb el medi ambient

L'aportació energètica per al funcionament tant de processos com de maquinària es pot fer de múltiples formes. Una de les fonts d'energia més utilitzades és la energia elèctrica i tant per generar-la com per emmagatzemar-la hi ha processos més i menys contaminants.

Els dispositius elèctrics d'emmagatzematge presentats al llarg del treball permeten emmagatzemar i cedir l'electricitat de forma neta i sense cap tipus de contaminació. No obstant, cal analitzar els residus generats i saber-los reciclar per tal de minimitzar l'impacte d'aquests amb l'ambient, ja que és precisament el punt crític d'aquests dispositius respecte el medi ambient.

### 9.2. Generació de residus

Tota activitat al laboratori té implícita una generació de residus. Per aquest motiu, és necessari tractar els residus per tal d'evitar possibles impactes en el medi ambient.

Els materials sòlids (mostres, cel·les, material contaminat, etc.) ha estat reciclat conseqüentment amb la naturalesa del material contaminant.

Per el material líquid (dissolucions, tintes, etc.) ha estat classificada en funció de la naturalesa orgànica o inorgànica i la presència o absència de halògens. Cal mencionar que els àcids també tenen una classificació separada.

Finalment els gasos o majoritàriament en el cas d'estudi sòlids en suspensió (degut a la manipulació del carbó actiu, el rGO i els SWCNTs) s'han tractat en campanes extractores.

Tots els residus generats han sigut tractats per un gestor autoritzat o han estat enviats a punts de recollida habilitats.

## 10. Mesures de seguretat, prevenció i salut al laboratori

Per tal d'evitar possibles riscos en el laboratori, s'ha de procurar treballar amb els equips de protecció individual bàsics com és la bata, els guants, les ulleres de seguretat i mascareta (aquesta darrera en cas de que fos necessari).

S'ha de consultar les fitxes de seguretat química dels productes que es volen emprar. Si hi ha algun dubte de seguretat s'ha de revisar l'experiment amb el nostre superior o amb algú amb experiència. És recomanable cercar articles i llibres que descriguin feines similars tot consultant el servei de prevenció.

Un cop s'han identificat els possibles perills s'han d'aplicar les mesures de prevenció adients per cada risc. Aquests pot ser l'ús d'una vitrina de gasos, equips de protecció individual, procediment de neteja o descontaminació.

Abans de començar l'experiment ens hem de preparar per actuar en front d'emergències i accidents. Hem de preparar el material adequat per recollir vessaments i residus, localitzar dutxes, extintors o sortides.



## 11. Estudi econòmic

### 11.1. Diagrama de Gantt amb les tasques realitzades

A continuació es mostra un diagrama de Gantt que representa les tasques fetes per a la realització del projecte, juntament amb la durada aproximada de cadascuna (figura 47).

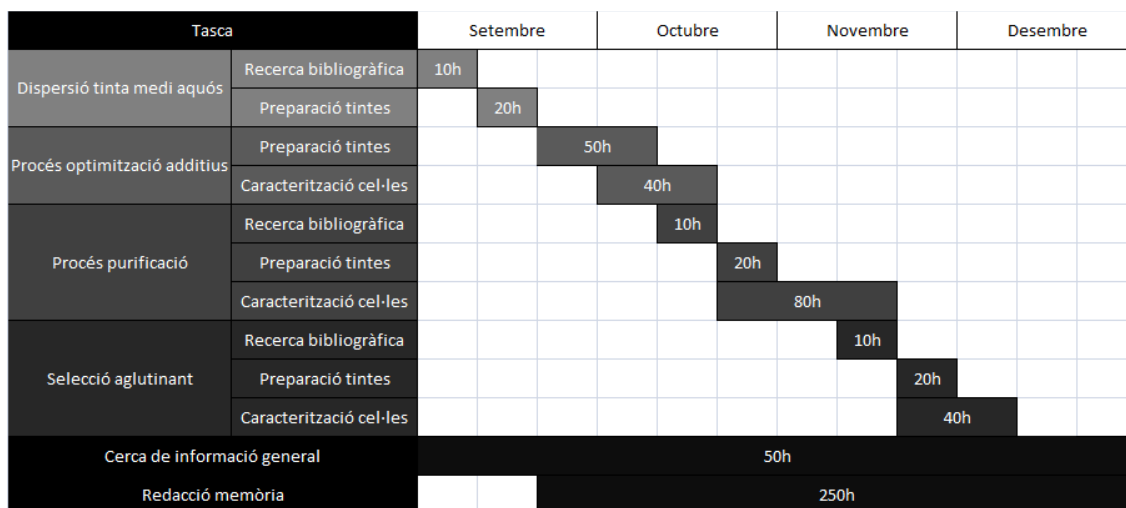


Figura 47. Diagrama de Gantt

Totes les tasques sumen un total de 600h, equivalents als crèdits corresponents del projecte.

### 11.2. Pressupost del projecte

A continuació s'avalua el cost que ha suposat la realització del projecte. Aquest compren el cost dels reactius, del material fungible i de l'operari.

### 11.2.1. Cost dels reactius

A continuació es presenta una taula amb els costos dels reactius utilitzats (taula 23).

Taula 23. Costos dels reactius

Reactius	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost (€)
CA		-	
SWCNT		-	
rGO		-	
EMITFSI, 1g	1	251	251
TEOS, 98%, 250mL	1	37,8	37,8
Àcid fòrmic 90,1%, 2,5L	1	93,64	93,64
Àcid clorhídric 0,5M, 5L	2	53,06	106,12
Àcid clorhídric 1M, 5L	1	47,46	47,46
Nitrit de sodi, 500g, >97%	1	45,9	45,9
Metanol 1M, 5L	2	49,58	99,16
Dimetilformamida, 5L	1	143,15	143,15
Acetonitril, 2,5L	2	111,38	222,76
Peròxid d'hidrogen 30%, 5L	1	60,09	60,09
Àcid sulfanílic, 100g, 99%	1	65,4	65,4
Algutinant		-	
Espessant		-	
<b>SUBTOTAL</b>			<b>1.172,48 €</b>

Els reactius i materials no assenyalats venen proporcionats per altres departaments i/o centres col·laboradors amb el projecte.

### 11.2.2. Cost del material fungible

Els costos relacionats amb el material fungible es mostren a la taula 24.

Taula 24. Costos material fungible

Material fungible	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost (€)
Guants	1 caixa (1000u)	41,2 (/caixa)	41,2
Vials 25 mL	500	0,1	50
Paper secant	1 paquet (1000u)	21,94 (/paquet)	21,94
Paper de filtre	1 caixa (50u)	7,94 (/caixa)	7,94
<b>SUBTOTAL</b>			<b>121,08 €</b>

### 11.2.3. Cost de l'operari

La taula 25 mostra els costos relacionats amb l'operari.

Taula 25. Costos de l'operari

Tasca	Hores (h)	Preu/h (€/h)	Preu (€)
Dispersió tinta medi aquós	30	10	300
Procés optimització additius	90	10	900
Procés purificació	110	10	1.100
Selecció aglutinant	70	10	700
Cerca de informació general	50	10	500
Redacció memòria	250	10	2.500
<b>SUBTOTAL</b>			<b>6.000 €</b>

### 11.2.4. Cost total

El cost total del projecte es recull a la taula 26.

Taula 26. Costos totals del projecte

Concepte	Preu (€)
Cost reactius	1.172,48
Cost material fungible	121,08
Cost manteniment	2.500
Cost de l'operari	6.000
<b>SUBTOTAL</b>	<b>9.793,56 €</b>

El cost relacionat amb el manteniment engloba el manteniment dels aparells utilitzats i material no fungible, tenint en compte costos d'operaris de manteniment i costos d'ús i material no fungible trencat.

## 12. Conclusions

Per introduir les conclusions es presenta un requadre amb totes les tasques realitzades al llarg del projecte (taula 27).

Taula 27. Recull de les tasques realitzades

Tasca	Realització
<b>Aconseguir una bona dispersió dels materials presentats en un medi aquós</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>· Recerca bibliogràfica de processos de funcionalització de la superfície d'aquests materials.</li><li>· Assaigs al laboratori del procediment presentat.</li><li>· Caracterització de les diferències que ens aporta el procés.</li></ul>
<b>Optimitzar la proporció d'additius</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>· Preparació de cel·les amb diferents proporcions i nombre d'additius.</li><li>· Caracterització electroquímica de les cel·les i condució de unes proporcions optimitzades.</li></ul>
<b>Recerca de procediments que permetin millorar els paràmetres assolits i anàlisis relacionats</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>· Recerca bibliogràfica que condueixen als apartats 6.3 i 6.4.</li><li>· Preparació i caracterització de les cel·les que ens permeten concloure la influència del procés de purificació dels SWCNT i de la mida de partícula de l'aglutinant.</li></ul>

Seguint l'ordre presentat a la taula, es procedeix a aprofundir amb les conclusions extretes a cada un dels punts esmentats a l'apartat de resultats.

Per tal de poder realitzar les tintes aquoses de carbó actiu, era necessari canviar el seu caràcter hidrofòbic. Les figures 22 i 23 ens mostren les diferències assolides degut al procés de funcionalització exposat a l'apartat 7.1. Aquest ens ha permès canviar aquesta tendència natural del carbó a formar agregats en medi aquós i assolir una bona dispersió.

Tal i com es pretenia, s'ha pogut trobar la proporció d'additius més favorable per a la optimització dels paràmetres de la tinta. La addició de un 1% de cada additiu ens ha permès fer una tinta imprimible, amb una conductivitat i capacitat bastant més altes que al inici, obtenint uns valors de 42 S/m i 144 F/g de material actiu (per a la finestra de 3,5V) respectivament. És important, per tal de validar aquest apartat veure que partim de una capacitat de 115 F/g (capacitat específica utilitzant la mateixa velocitat d'escombrat i finestra) i una conductivitat de 5 S/m.

A part, s'han afegit dos processos que aporten millores significatives al procés (apartats 8.3 i 8.4).

El procés de purificació ha permès assolir millores en les propietats de les cel·les. Aquest procés permet reduir el nombre de impureses per unitat de massa de les nostres mostres, es a dir, en un mateixa massa la quantitat de nanotubs de carbó és més alta, i es creu que això fa que es puguin assolir valors més elevats dels paràmetres estudiats.

Finalment, la selecció de l'aglutinant ens ha permès veure la importància de la mida de partícula d'aquest davant la homogeneïtat de la tinta. Tintes més homogènies aporten avantatges significatives en terme de impressibilitat (menor probabilitat de formació d'agregats) i reproductibilitat. A més, la caracterització electroquímica ens ha conduït cap a valors més favorables amb l'aglutinant de mida de partícula petita. Altrament, les proves de adhesió no presenten diferències entre les diferents mostres. No obstant no es poden treure conclusions d'aquest apartat degut a les proves de cohesió ja que, a la figura 43 s'aprecia una esquerda a la superfície de la mostra i actualment no s'han pogut realitzar anàlisis que verifiquin si es problema tan sols de la mostra estudiada o de la composició de la tinta utilitzada per fer-la.

La figura 47 mostra l'avenç que s'ha seguit al llarg del projecte.

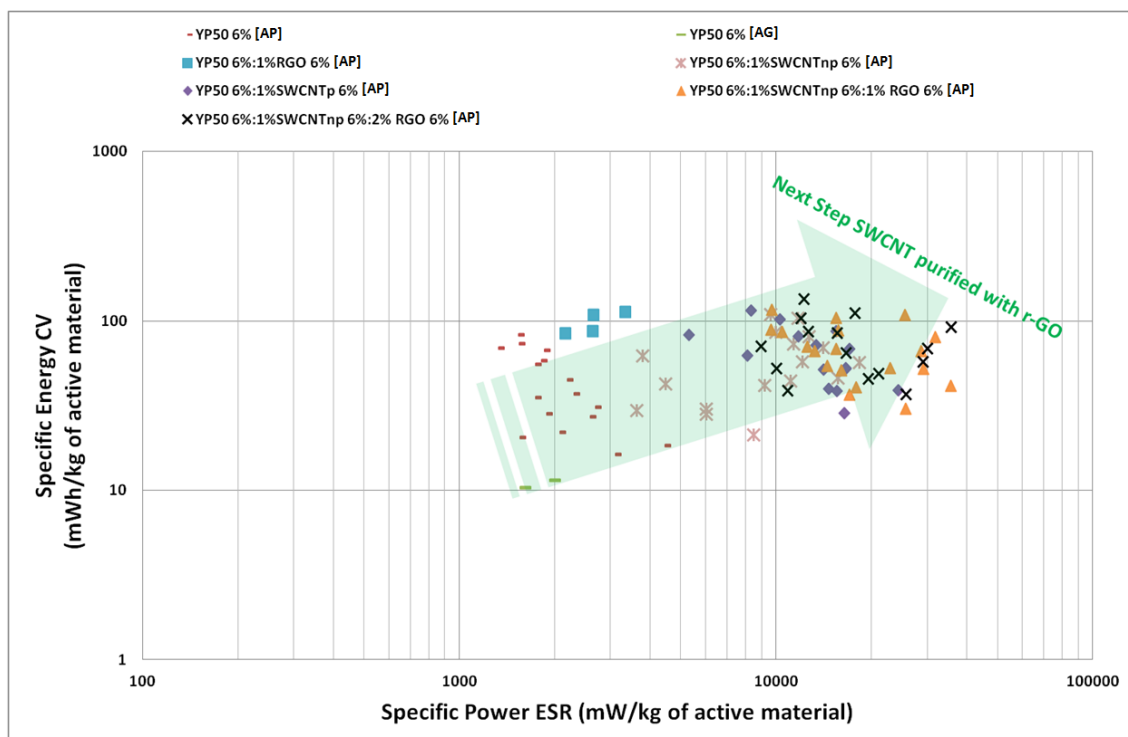


Figura 48. Ragone de les diferents tintes preparades

on [AP] fa referència a l'aglutinant de mida de partícula petit i [AG] al de mida gran. La sigla "p" significa purificat i les sigles "np" no purificat, fent referència als SWCNTs.

Al ragone s'hi detalla la influència positiva dels canvis en els paràmetres de les cel·les. Els següents passos es centraran en conduir els paràmetres de cohesió i adhesió de la tinta segons l'aglutinant i el de incorporar al procés de optimització la purificació dels nanotubs, per analitzar l'impacte que aquest aporta als valors assolibles.

Repasant els objectius cal afegir que no s'ha pogut arribar a concretar un dispositiu final. Aquest fet es deu a que abans de passar a aquesta fase, cal tancar primer el procés de optimització el qual encara no s'ha pogut concloure.

### 13. Agraïments

En primer lloc, m'agradaria agrair la infinita paciència que ha tingut la meva tutora, tant del treball com de pràctiques, Sra. Ana Belén Gómez Aguilera per formar-me i permetre'm desenvolupar-me tant personal com professionalment en un sector nou per mi, ja que aguantar totes les meves teories i raonaments hauria de reflectir-se a la teva nòmina i no tinc constància de que això passi. Gràcies per fer-me adonar que aprendre no significa només treballar, les persones que et rodegen i la compenetració que tens amb elles és tant important o més que la feina que un fa.

Seguidament, i l'he posat al segon lloc per no saber distingir entre "Esteve" i "Estevé", vull agrair també de forma especial al que ha sigut el meu cotutor a la LEITAT, el Sr. Maziar Ahmadi Zeidabadi per motius similars, ha estat una gran font de coneixement i per les petites converses tant a nivell professional com personal.

També vull dedicar unes línies a aquells que m'han ajudat dins de LEITAT, el Dr. Ángel Manuel Valdivielso Pablo, per les nostres converses tant a nivell personal com professional, al Sr. Etienne Knipping per ajudar-me i resoldre tot tipus de problemes que m'han anat sorgint al dia a dia. Finalment també vull donar les gràcies al Dr. Christophe Aucher, per ser l'encarregat de permetre'm realitzar i presentar el document que avui lliuro.

Per part de la facultat, vull agrair especialment al professor Daniel Montesinos Miracle per permetre'm la realització del treball i oferir-se a ser el meu tutor adjunt a la universitat i al professor Antoni Sudria Andreu per totes les preguntes que em va llançar el dia de la proposta del TFG que he intentat respondre al treball.

## 14. Bibliografia

- [1] François Béguin, Volker Presser, Andrea Balducci, Elzbieta Frackowiak. "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors" (2014).
- [2] Tecate Group. "Ultracapacitor & Supercapacitor Frequently Asked Questions". [Consulta: Agost 2015]. Disponible a: <https://www.tecategroup.com/ultracapacitors-supercapacitors/ultracapacitor-FAQ.php>
- [3] Burke, A., Zhengmao Liu, Hengbing Zhao. "Present and future applications of supercapacitors in electric and hybrid vehicles" (2014).
- [4] Chuizhou Meng, Oren Z. Gall, Pedro P. Irazoqui. "A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices" (2013).
- [5] C. Agnès, M. Holzinger, A. Le Goff, B. Reuillard, K. Elouarzaki, S. Tingry, S. Cosnier. "Supercapacitor/biofuel cell hybrids based on wired enzymes on carbon nanotube matrices: autonomous reloading after high power pulses in neutral buffered glucose solutions" (2014).
- [6] Lohner A, Evers W. "Intelligent power management of a supercapacitor based hybrid power train management of a supercapacitor based hybrid power train for light-rail vehicles and city busses" (2004).
- [7] Rufer A, Barrade P. "A supercapacitor-based energy storage system for elevators with soft commutated interface" (2002).
- [8] Anne Marie Helmenstine. "Table of Electrical Resistivity and Conductivity". Desembre 2014 [Consulta: Desembre 2015]. Disponible a: <http://chemistry.about.com/od/moleculescompounds/a/Table-Of-Electrical-Resistivity-And-Conductivity.htm>
- [9] US Reserch Nanomaterials, Inc. "Super Activated Carbon (C) Nanopowder / Nanoparticles". [Consulta: Agost 2015]. Disponible a: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/149>
- [10] Films J. Al-Osaimi, N. Alhosiny, Ali Badawi, S. Abdallah. "The Effects of CNTs Types on The Structural and Electrical Properties of CNTs/PMMA Nanocomposite" (2013).
- [11] Graphenea, De La Fuente, Jesús. "Graphite to Reduced Graphene Oxide". [Consulta: Desembre 2015]. Disponible a: <http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide>
- [12] Graphenea. "Reduced Graphene Oxide (1 Gram)". [Consulta: Desembre 2015]. Disponible a: <http://www.graphenea.com/products/reduced-graphene-oxide-1-gram>
- [13] Katherine L. Van Aken, Majid Beidaghi, and Yury Gogotsi. "Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors" (2015).
- [14] André Vioux, Lydie Viau, Sabrina Volland and Jean Le Bideau. "Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications" (2009).

- [15] Sequoia Automation. "K-BUS Project: Scientific Aspects". [Consulta: Novembre 2015]. Disponible a: [http://www.sequoiaonline.com/kbus/K-Bus\\_Scientific\\_Document.pdf](http://www.sequoiaonline.com/kbus/K-Bus_Scientific_Document.pdf)
- [16] Aiping Yu, Victor Chabot, JiuJun Zhang. "Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications" (2013). CRC Press.
- [17] Patrice Simon, Yury Gogotsi. "Materials for electrochemical capacitors" (2008).
- [18] Martin Weissmann, Stève Baranton, Jean-Marc Clacens and Christophe Coutanceau. "Modification of Hydrophobic/hydrophilic properties of Vulcan XC72 carbon powder by grafting of trifluoromethylphenyl and phenylsulfonic acid groups" (2010).
- [19] Yuhuang Wang, Hongwei Shan, Robert H. Hauge, Matteo Pasquali and Richard E. Smalley. "A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes" (2007).
- [20] Meryl D. Stoller, Scott A. Stoller, Neil Quarles, Ji Won Suk, Shanthi Murali, Yanwu Zhu, Xianjun Zhu, Rodney S. Ruoff. "Using coin cells for ultracapacitor electrode material testing" (2010).
- [21] Je-Deok Kim, Toshiyuki Mori, Tetsuichi Kudo, Itaru Honma. "Ionogel electrolytes at medium temperatures by composite of ionic liquids with proton conducting cesium hydrogen sulfate" (2007).
- [22] Anush Kumar, Chandan Kumar, Ankush Verma. "SUPER CAPACITOR" (2014).
- [23] Virtual Amrita Laboratories Universalizing Education. "Resistivity by Four Probe Method". 2013 [Consulta: Novembre 2015]. Disponible a: <http://vlab.amrita.edu/?sub=1&brch=282&sim=1512&cnt=1>
- [24] TA Instruments. "TGA Q500 SPECIFICATION". 2012 [Consulta: Novembre 2015]. Disponible a: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20TGA%20Brochure.pdf>



## 15. Annex

### 15.1. Aparells

#### 15.1.1. *Quatre puntes*

El quatre puntes és un instrument que permet calcular la resistivitat de un medi mitjançant quatre punts de contacte. A la figura següent (figura 49) es detalla de forma teòrica com està compost l'aparell.

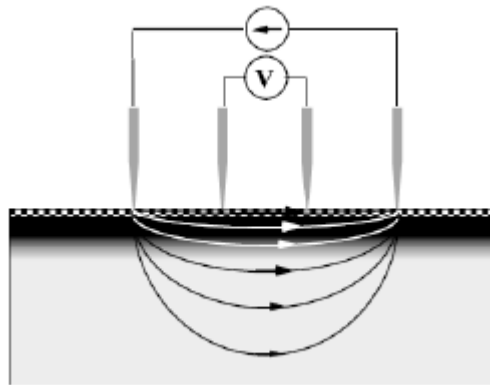


Figura 49. Esquema del quatre puntes

Les dues puntes centrals són les encarregades de proporcionar el senyal d'entrada, generant una diferència de potencial entre dos punts de la mostra que crea un corrent elèctric. Aquest circula per les altres dues puntes, que tenen un circuit intern tancat dotat d'un amperímetre que mesura la senyal de sortida d'aquest aparell, és a dir, la intensitat que es genera deguda a aquesta diferència de potencial. A partir d'aquests es mesura la resistivitat de la mostra. No obstant, l'objectiu final d'aquest anàlisi es extreure'n la conductivitat. Per a tal fi s'han de fer uns càlculs que depenen de la geometria de la mostra i una correcció pròpia de l'aparell. Tot seguit s'exposen els passos a seguir per obtenir aquest valor de conductivitat per a les mostres preparades al llarg del treball<sup>[23]</sup>:

- 1- A partir de la resistència obtinguda directament de la mesura, s'apliquen les correccions referents a la geometria de la mostra:

$$R_s = R \cdot S \cdot F(t/s)(12)$$

On F és un factor que depèn de la àrea superior de la mostra i S depèn del gruix.

Per a saber els valors que aquests prenen cal fer unes aproximacions específiques per a mostres en forma de pel·lícules fines:

1. Àrea infinita ( $d/s > 40$ ):

Quan la relació entre  $d$  (amplada o llargada de la mostra, el menor) entre  $s$  (distància entre puntes) és major a 40 es pot considerar que l'àrea de la mostra és infinita. Aleshores s'aproxima el factor  $F$  a 1.

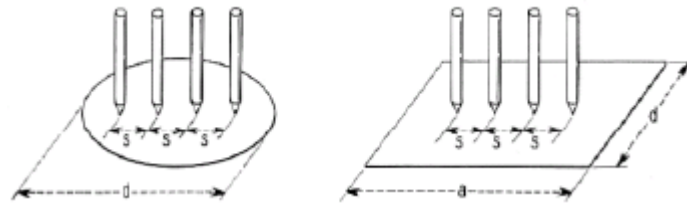


Figura 50. Paràmetres de les mostres en funció de la geometria d'aquestes

2. Pel·lícules fines ( $s \geq 2 \cdot t$ ):

Quan  $s$  és més gran o igual a dues vegades  $t$  (espessor de la mostra) es pot considerar que la pel·lícula es fina. Aleshores es pot aproximar el factor  $S$  a 4,5324.

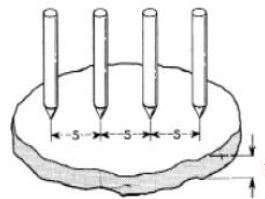


Figura 51. Il·lustració de alguns paràmetres de les mostres

$$R_s = R \cdot S \cdot F(t/s) = 4,5324 \cdot R$$

2- Multiplicant la resistència corregida per el gruix de la mostra ( $t$ ) s'obté la resistivitat:

$$\rho = R_s \cdot t \quad (13)$$

3- Finalment, fent la inversa de la resistivitat obtenim la conductivitat de la mostra:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (14)$$

### 15.1.2. Potenciostat/EC-Lab

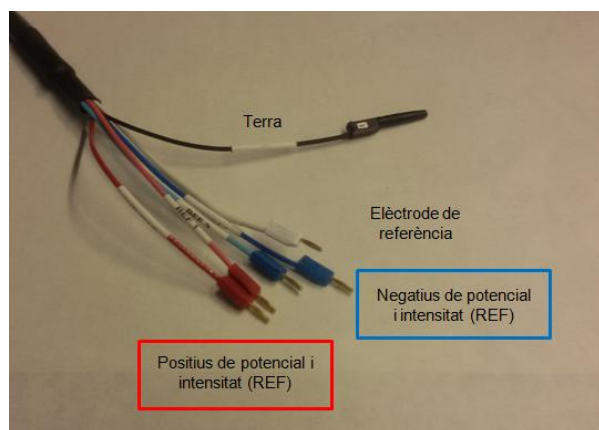
El potenciostat (figura 52) es un dispositiu electrònic que s'utilitza per generar les senyals d'entrada dels nostres experiments electroquímics. El que s'utilitza, Bio-Logic VMP3 permet generar senyals de intensitat i variacions de potencial de tot tipus (lineals, esglaonades, sinusoidals, etc.).

Per a poder connectar el potenciostat als dispositius preparats, aquest disposa de uns canals de sortida que es mostren a la figura 52.



**Figura 52. Potenciostat**

Aquests canals es connecten a les cel·les mitjançant cables de connexió (figura 53) i un suport per adaptar les cel·les a aquests cables (figura 54).



**Figura 53. Cables de connexió**



**Figura 54. Adaptador dels cables a les cel·les**

Per completar els anàlisis s'ha de complementar el potenciostat amb un software. Aquest, és l'encarregat d'ordenar-li quin tipus de senyals ha de enviar a les cel·les i també de rebre i representar els senyals de retom de les mateixes. Per tant, és l'encarregat de subministrar totes les gràfiques experimentals que s'han vist al llarg del treball.

### 15.1.3. TGA

El TGA és una prova per estudiar el comportament tèrmic de un material. El paràmetre que es vol estudiar es la variació de la massa en funció de diferents tipus de processos tèrmics. Els més emprats són els processos isoterms i els d'increment lineal de temperatura.

L'aparell usat, el TA Q-500, consta de un forn on es desenvolupa tot el procés tèrmic i una balança (part encarregada de fer el seguiment de la variació de la massa).

La figura 55 mostra una imatge de l'aparell amb el que es van realitzar les proves i la figura 56 mostra l'esquema intern del forn<sup>[24]</sup>.

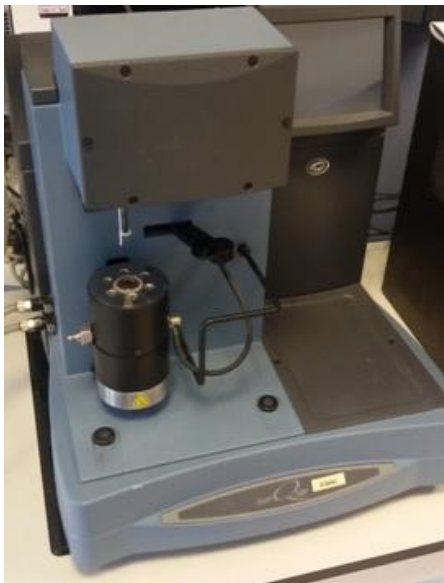


Figura 55. Esquema interior del forn

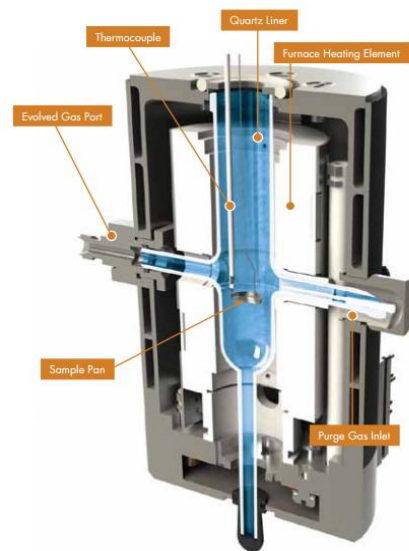


Figura 56. Esquema intern del forn

#### 15.1.4. *Glove box*

A la hora de guardar certs tipus de mostres s'utilitza la glove box (figura 57). Aquesta ens permet generar una atmosfera diferent a la de l'exterior que s'ajusti als requeriments de les nostres mostres. En el cas presentat, la atmosfera amb la que es treballa es caracteritza per tenir unes concentracions de oxigen i d'aigua extremadament baixes ( $< 0.5$  ppm) per evitar la oxidació o la absorció d'aigua de les mostres que es col·loquen dins.



Figura 57. Glovebox

Per tal de poder entrar i treure les mostres i dispositius preparats al interior l'aparell està dotat de dues cambres auxiliars que es mostren a la figura 57.

#### 15.1.5. *Perfilòmetre*

Es un aparell dotat de una punta calibrada que ressegueix el relleu de una mostra i el representa gràficament.

El perfilòmetre subministra com a resposta una representació del perfil de una mostra. Per a tal fi, mitjançant una punta ben calibrada es fa passar aquesta al llarg de la mostra i es van enregistrant les alçades a les que es troba aquesta en tot moment. Té diverses aplicacions com podrien ser determinar la rugositat de una superfície o calcular la espessor mitjana de una mostra.



### 15.1.6. *Ball milling*

El ball milling consta d'un plat centrifugador dotat de dues cavitats on se situen un recipient que conté la mostra que es vol centrifugar i un contrapès per tal de evitar desestabilitzar la màquina durant la pròpia centrifugació. Per a afavorir la homogeneïtzació de les mostres s'afegeixen unes boles dins del contenidor de la mescla. Les figures 58-60 mostren les diferents parts enunciades.



Figura 58. Contrapès



Figura 60. Contenidor de la mescla



Figura 59. Ball milling

El programari intern permet regular la velocitat de gir, la durada dels cicles de treball i descans i el nombre de repeticions que es fa cada un. En aquest treball sempre es treballa amb la configuració recollida a la taula 28.

Taula 28. Programa del ball milling que s'utilitza

<b>Velocitat de gir</b>	500 rpm
<b>Període de treball</b>	1 min
<b>Període de descans</b>	5 min
<b>Nombre de cicles de treball</b>	5

Per tant, la màquina farà 5 períodes de treball de 1 min centrifugant a 500 rpm, separats per períodes de descans de 5 min.